

Modellierung der Ladungsträgerinjektion und des Raumladungsaufbaus in organischen Dioden

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften zur Erlangung des
akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation
von Dipl.-Phys. Oliver M. Ottinger, geboren am 09.02.1981 aus Pinneberg
November 2012 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Modellierung der Ladungsträgerinjektion und des Raumladungsaufbaus in organischen Dioden

Genehmigte Dissertation von Oliver M. Ottinger

1. Gutachten: Prof. Dr. Heinz von Seggern
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann

Tag der Einreichung: 24.05.2012

Tag der Prüfung: 30.10.2012

Darmstadt — D 17

„Was wir wissen, ist ein Tropfen;
was wir nicht wissen, ein Ozean“

- - - - -
von Isaac Newton

Diese Arbeit ist meiner Tochter Clara gewidmet



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen organischer (Leucht-)dioden	7
2.1	Organische Halbleiter	7
2.2	Organische (Leucht-)dioden	11
2.2.1	Aufbau & Funktionsweise	11
2.2.2	Ladungsträgerinjektion	12
2.2.3	Strom-Spannungs-Charakteristika	16
2.3	Modellierung der elektrischen Eigenschaften von organischen Leuchtdioden	19
2.3.1	Vergleich verschiedener Modellansätze	19
2.3.2	Selbstkonsistentes Drift-Diffusions-Modell für organische Dioden	21
2.4	Zusammenfassung	27
3	Numerische Lösungsverfahren für das Drift-Diffusions-Modell	29
3.1	Lösung mittels Schießverfahren	30
3.2	Lösung mittels Finite-Elemente-Methode	35
3.3	Einflussgrößen auf die Lösbarkeit	36
3.4	Zusammenfassung	37
4	MIM-Dioden Systeme im statischen Gleichgewicht	39
4.1	Dioden im thermodynamischen Gleichgewicht	39
4.1.1	Dioden mit intrinsischem Halbleiter	39
4.1.2	Dioden mit homogen dotiertem Halbleiter	42
4.2	Dioden im statischen Gleichgewicht	45
4.2.1	Dioden mit intrinsischem Halbleiter	46
4.2.2	Dioden mit homogen dotiertem Halbleiter	48
4.2.3	Dioden mit grenzflächennah dotiertem Halbleiter	51
4.3	Einzelteilcheneffekte im Rahmen des Drift-Diffusions-Modells	52
4.4	Zusammenfassung	58
5	Impedanzmessungen - Frequenzabhängige Simulation von MIM-Dioden	59
5.1	Grundlagen der Impedanzspektroskopie	59

5.2	Ableitung des frequenzabhängigen Modells	60
5.2.1	Die frequenzabhängige Drift-Diffusions-Gleichung	60
5.2.2	Die frequenzabhängigen Randbedingungen	62
5.3	Interpretation der Impedanz in Form von resistiven und kapazitiven Elementen . .	64
5.4	Simulation und Diskussion von Impedanzmessungen	66
5.4.1	Dioden mit intrinsischem Halbleiter	66
5.4.2	Dioden mit dotiertem Halbleiter	69
5.5	Zusammenfassung	71
6	Tunnelprozesse im Rahmen des Drift-Diffusions-Modells	73
6.1	Ableitung des Tunnelinjektionsstroms	73
6.2	Die Tunnelinjektion aus einer metallischen Elektrode	79
6.3	Vergleich mit experimentellen Daten	86
6.4	Zusammenfassung	87
7	Kelvinsondenmethode	89
7.1	Konzept der Kelvinsondenmessung	89
7.2	Modell für die Kelvinsondenmessung	93
7.3	Simulation & Diskussion von Kelvinsondenmessungen	95
7.3.1	Intrinsische Halbleiter	95
7.3.2	Dotierte Halbleiter	98
7.3.3	Vergleich mit experimentellen Daten	100
7.4	Zusammenfassung	102
8	Zusammenfassung	103
9	Anhang	107
9.1	Normierungen in Fortran-Rechnungen	107
9.2	Der Anreicherungskontakt	107
	Symbole & Abkürzungen	109
	Literaturverzeichnis	114

1 Einleitung

Elektronische Bauteile auf Basis von organischen Halbleitern (OHL) haben in den letzten Jahrzehnten eine rasante Entwicklung erfahren. Nachdem Tang und VanSlyke [1] 1987 erstmals gezeigt hatten, dass effiziente Elektrolumineszenz aus Dünnschichtbauteilen mit amorphen, organischen Schichten möglich ist, wuchs zunächst vor allem das wissenschaftliche Interesse an dieser Materialklasse. So haben 1990 bzw. 1991 Burroughes et al. [2] bzw. Braun und Heeger [3] von organischen Leuchtdioden (OLED engl.: *organic light emitting diode*) auf Polymerbasis berichtet. Im Jahr 2000 wurde sogar der Chemie-Nobelpreis für die Entdeckung und Entwicklung von leitfähigen Polymeren vergeben. Einer der Gründe, weshalb auch ein großes industrielles Interesse am Einsatz von OHLs besteht, ist das Potential zur Reduktion der Produktionskosten durch Bedrucken oder Bedampfen von großflächigen Substraten. Anwendungen liegen heute in den Bereichen organische Photovoltaik (OPV), Displays, Beleuchtung und gedruckte Elektronik bzw. Schaltkreise [4]. Bedingt durch die niedrigen Temperaturen bei der Herstellung ist im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern die Verwendung von leichten, flexiblen Substraten (z.B. Polymerfolien) möglich. Somit weisen alle genannten Anwendungen die Flexibilität als Alleinstellungsmerkmal gegenüber alternativen Technologien auf.

OLED-Displays benötigen keine Hintergrundbeleuchtung, was sie energieeffizient macht. Außerdem weisen sie eine vom Betrachtungswinkel unabhängige Leuchtdichte (Lambert'sche Abstrahlcharakteristik) auf. Weitere Vorteile sind eine hohe Farbbrillanz und hohe Kontraste. So scheinen sich OLED-Displays als Standard im Hochpreissegment der Smartphones durchzusetzen (z.B. Samsung Galaxy SIII, Nokia Lumia 800, HTC Desire).

Im Gegensatz zu Displays, bei denen möglichst kleine Pixel erwünscht sind, steht bei Beleuchtungsanwendungen die Eigenschaft als Flächenlichtquelle im Vordergrund. So sind OLEDs energieeffizient, extrem dünn und bieten eine gute Farbqualität ohne Einschaltverzögerung. Im ausgeschalteten Zustand können sie ein transparentes, spiegelähnliches oder milchiges Erscheinungsbild aufweisen. Dadurch ergeben sich eine Vielzahl von völlig neuen Anwendungen und Designmöglichkeiten. Diese erweitern sich in der Zukunft noch, wenn flexible OLED-Module marktreif werden. Die erste kommerziell erhältliche OLED-Leuchte wurde 2008 von OSRAM in Zusammenarbeit mit dem Lichtdesigner Ingo Maurer unter dem Namen Early Future vorgestellt. Die europäischen Marktführer für Leuchtmittel OSRAM und Philips vertreiben aktuell Leuchtmittel unter den Namen ORBEOS bzw. Lumiblade.

Diese Beispiele zeigen, dass erste organische Bauteile schon heute erfolgreich in den Markt eingeführt wurden. Trotzdem sind eine weitere Effizienzsteigerung und eine größere Lebensdauer notwendig, um sie gegenüber herkömmlichen Technologien wettbewerbsfähig zu ma-

chen. Ein Punkt auf dem Weg zur Realisierung effizienterer OLEDs ist die Erlangung eines besseren Verständnisses der komplexen Wechselwirkungen von Ladungsträgern, angeregten Zuständen, elektrischen Feldern etc. innerhalb eines Bauteils.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, die elektronischen Prozesse zu modellieren, um die Einflussfaktoren z. B. für die Injektion von Ladungsträgern aus den jeweiligen Elektroden in die organischen Transportschichten und den Ladungstransport besser verstehen zu können. Denn über experimentelle Methoden lassen sich die Wechselwirkungen aus dem integralen Bauteilverhalten nur sehr bedingt extrahieren. Durch Modellierungen können außerdem zeit- und kostenaufwändige Experimente ersetzt werden.

Es erfolgt eine selbstkonsistente Modellierung im Rahmen des Drift-Diffusions-Modells. Selbstkonsistent bedeutet, dass sich die physikalischen Prozesse aus der Rechnung selbst ergeben und nicht empirisch in die Simulation eingeführt werden.

Den Ausgangspunkt dazu bildet das von Neumann et al. [5, 6] entwickelte, selbstkonsistente Modell für eine Metall/Isolator/Metall-Diode (MIM-Diode). Es erlaubt eine durchgehende Beschreibung der Diode vom injektionslimitierten bis zum raumladungslimitierten Grenzfall ohne weiter einschränkende physikalische Annahmen für die Kontaktbildung. Das Modell wird in Kap. 2 abgeleitet und weitere, wichtige Grundlagen werden dort erläutert. In Kap. 3 werden die verwendeten Verfahren zur numerischen Lösung der nichtlinearen Differentialgleichungen mit den entsprechenden Randbedingungen vorgestellt. Danach werden sowohl die statischen (Kap. 4) als auch die frequenzabhängigen (Kap. 5) Eigenschaften von MIM-Dioden numerisch modelliert. Hier werden undotierte und ladungstransferdotierte Isolatorschichten mit verschiedenen Schichtaufbauten betrachtet. Dotierte Schichten werden in Injektions- und Transportschichten eingesetzt, wobei meist nur ein Teil des organischen Halbleiters dotiert ist. Außerdem wird der Einfluss von zusätzlicher Tunnelinjektion betrachtet, die im Ansatz von Neumann et al. nicht enthalten ist. Diese ist besonders bei Dioden mit stark dotierten Injektionsschichten von Bedeutung.

In Kap. 7 wird das Modell auf die Vermessung der Kontaktbildung zwischen Metall und OHL mittels der Kelvinsondenmethode angewandt. Diese Berechnungen zeigen, dass eine direkte Interpretation der Oberflächenpotentialentwicklung mit wachsender Schichtdicke als Potentialverlauf im Volumen einer dicken Schicht falsch ist. Eine Zusammenfassung der Arbeit erfolgt in Kap. 8.

2 Grundlagen organischer (Leucht-)dioden

In diesem Kapitel werden für das Verständnis der Arbeit wichtige Grundlagen zu organischen Halbleitern und organischen Dioden bzw. Leuchtdioden dargestellt. Weiterhin werden einige Abschätzungen für Grenzfälle aufgeführt, die später zum Vergleich mit den numerischen Lösungen herangezogen werden. In Kap. 2.3.2 wird das dieser Arbeit zugrunde liegende, selbstkonsistente Drift-Diffusions-Modell abgeleitet. Die daraus resultierenden Randbedingungen (Gl. 2.30) weisen feldabhängige effektive Injektionsbarrieren auf.

2.1 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter (OHL) sind aus Kohlenwasserstoffverbindungen bestehende Materialien, die auf Grund ihrer konjugierten π -Elektronensysteme halbleitende Eigenschaften aufweisen. Ihre Leitfähigkeit beruht auf der Existenz von konjugierten Doppelbindungen (abwechselnde Einfach- und Doppelbindungen) zwischen den C-Atomen. Einfache Vertreter sind das lineare Polyacetylen und das ringförmige Benzolmolekül (Abb. 2.1): Jedes Kohlenstoffatom hat hier ein benachbartes Wasserstoffatom und zwei benachbarte Kohlenstoffatome. Drei in hybridisierten sp^2 Orbitalen befindliche Elektronen bilden σ -Bindungen zu den benachbarten Kohlenstoffatomen. Diese befinden sich in einer Ebene und spannen zwischen den C-Atomen einen Winkel von jeweils 120° auf. Es handelt sich hierbei um starke Bindungen mit lokalisierten Ladungsträgern. Das vierte Valenzelektron der Kohlenstoffatome befindet sich in einem nicht hybridisierten p_z -Orbital senkrecht zur Molekülebene. Überlappende p_z -Orbitale stellen ein außerhalb der Molekülebene befindliches π -Elektronensystem dar (Abb. 2.2). Die beteiligten Elektronen sind über das gesamte π -System hinweg delokalisiert. In einem perfekten Polymer wären die π -Elektronen über die gesamte Kettenlänge delokalisiert. In realen Polymeren aber ist die Delokalisation durch Verunreinigungen, Knicke oder Verdrillungen in den Molekülketten auf wenige Wiederholein-

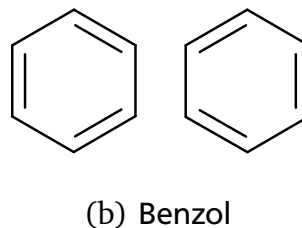
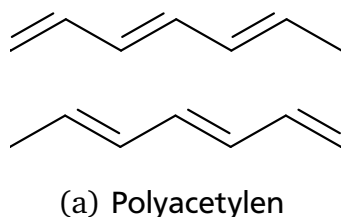


Abbildung 2.1: Darstellung der chemischen Strukturformeln von Polyacetylen (a) und Benzol (b). Es sind jeweils beide Grundzustandskonfigurationen der degenerierten Systeme dargestellt.

heiten beschränkt. In kleineren Molekülen sind die Elektronen meist über das komplette Molekül delokalisiert. Somit unterscheidet sich die intramolekulare elektrische Leitfähigkeit zwischen langkettigen Polymeren und kleinen Molekülen nicht grundsätzlich.

Die Überlagerung der Orbitale führt zur Aufspaltung in bindende und antibindende Orbitale. Die π -Orbitale haben die schwächste Aufspaltung zwischen bindenden π - und antibindenden π^* -Orbitalen und bilden deshalb die Grenzorbitale des Moleküls. Bei $T = 0\text{ K}$ sind die bindenden π -Orbitale komplett gefüllt und die energetisch höher liegenden antibindenden π^* -Orbitale vollkommen entleert. Bei endlichen Temperaturen können Elektronen durch thermische Aktivierung in das π^* -Orbital übergehen. Das höchste bindende, im Grundzustand besetzte π -Orbital wird auch als HOMO (engl.: highest occupied molecular orbital) und das niedrigste antibindende, im Grundzustand unbesetzte π^* -Orbital als LUMO (engl.: lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet.

In einem Festkörper verändern die intermolekularen Van-der-Waals Bindungen sowie die Wechselwirkungen der Moleküle bzw. Polymere untereinander die Lagen der Energieniveaus. Die Orbitale eines isolierten Moleküls, das aus n Atomen besteht, sind jeweils in n Zustände aufgespalten. In einem Festkörper, der aus m Molekülen aufgebaut ist, entstehen $n \cdot m$ neue Zustände. Dies führt zu einem verringerten Abstand zwischen HOMO- und LUMO-Niveaus im Vergleich zur Gasphase. Die intermolekulare Leitfähigkeit in einem Festkörper ist deutlich geringer als die intramolekulare. Dies liegt daran, dass die intermolekularen Abstände im Festkörper größer sind als die atomaren Abstände im Molekül. Außerdem wird im Festkörper die Orientierung der π -Elektronensysteme zueinander gestört. Damit ist der Überlapp zwischen π -Elektronensystemen benachbarter Moleküle geschwächt.

Sind das HOMO oder das LUMO eines Moleküls durch Überschussladungsträger besetzt, so liegt das Molekül als geladenes Kation bzw. Anion vor. Chemisch gesehen, kann der Ladungstransport zwischen Molekülen so als Reihe von Redoxreaktionen verstanden werden. In einem Festkörper wird die Umgebung eines geladenen Moleküls polarisiert. Gegenüber einem einzelnen, geladenen Molekül führt die Polarisierung der Umgebung des Moleküls zu einem Energiegewinn von etwa 1 eV. Zusätzlich zur Polarisierung treten auch Veränderungen der Struktur des Moleküls selbst und der Umgebung des geladenen Moleküls auf. Diese Strukturänderung wird als molekulare Relaxation bzw. als Gitterrelaxation bezeichnet. Der Energiegewinn dadurch ist zwar kleiner, der Abstand zwischen HOMO und LUMO wird aber noch einmal verringert. Im Folgenden werden die Lagen von HOMO und LUMO auf die vollständig relaxierter OHLs bezogen.

Üblicherweise liegen OHLs in amorphen Schichten vor, die eine ungeordnete Struktur aufweisen. Auf Grund der fehlenden Translationssymmetrie können sich so keine Bänder ausbilden. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, in deren breiten Bändern sich Elektronen über den ganzen Festkörper frei bewegen können, sind Elektronen im OHL deshalb auf einzelne Moleküle bzw. Polymerketten lokalisiert. Eine weitere Konsequenz aus der ungeordneten Struktur

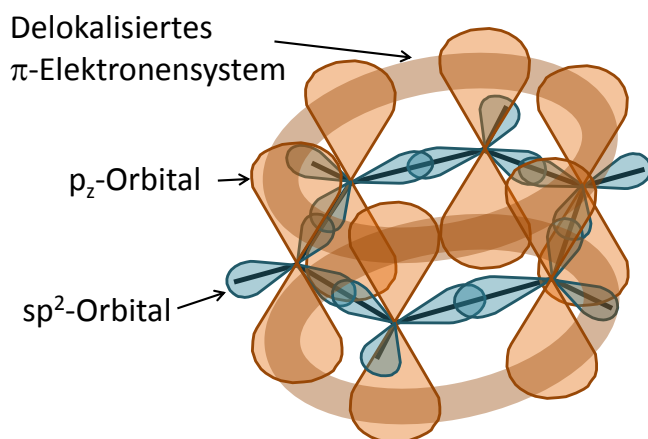


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Orbitale eines Benzolrings. Die sp^2 -Orbitale bilden die σ -Bindungen die p_z -Orbitale ein delokalisiertes π -Elektronensystem ober- und unterhalb der Ringebene.

ist, dass die direkte Umgebung von jedem Molekül unterschiedlich aussieht. Dies führt zu einer Variation der HOMO- und LUMO-Niveaus mit dem Ort und wird als energetische Unordnung bezeichnet. Zusätzlich zur energetischen Unordnung kommt noch eine räumliche Unordnung hinzu. Sie beruht auf den unterschiedlichen Abständen zwischen den Molekülen.

Der statistischen Verteilung Rechnung tragend, wird von einer Gauss'schen Verteilung der Zustände in HOMO und LUMO ausgegangen [7, 8]. Die Zustandsdichteverteilung DOS (engl.: *density of states*) kann dann beispielsweise für das LUMO durch

$$DOS(E) = \frac{N_{\text{eff}}}{\sqrt{2\pi\sigma_{\text{DOS}}^2}} \exp\left(-\frac{(E - E_{\text{LUMO}})^2}{2\sigma_{\text{DOS}}^2}\right) \quad (2.1)$$

beschrieben werden. N_{eff} steht dabei für die effektive Zustandsdichte und die um $E = E_{\text{LUMO}}$ zentrierte Verteilung hat die Breite σ_{DOS} , die typischerweise mit ~ 100 meV angegeben wird.

Der Ladungsübertrag von lokalisierten Ladungsträgern zwischen einzelnen Molekülen bzw. Zuständen erfolgt durch thermisch aktiviertes Tunneln, sogenannte Hüpfprozesse (engl.: *hopping*) [8]. Ein sehr weit verbreitetes und physikalisch gut begründetes Modell zur Beschreibung der Hüpfprozesse in OHLs stellt das Bässler-Modell [7–9] dar. Die Übergangs- bzw. Hüpftrate $\nu_{i \rightarrow j}$ zwischen zwei Zuständen i und j beträgt im Rahmen des Miller-Abrahams-Modells [10]

$$\nu_{i \rightarrow j} = \nu_0 e^{-2\gamma r_{i,j}} \begin{cases} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, & \text{für Aufwärtssprünge} \\ 1, & \text{für Abwärtssprünge.} \end{cases} \quad (2.2)$$

Der Vorfaktor ν_0 ist durch die Anklopfrate (engl.: *attempt-to-escape frequency*) gegeben. Sie wird durch die Phononenfrequenz des OHLs bestimmt und liegt zwischen 10^{10} s^{-1} und 10^{14} s^{-1} [11]. Der erste, vom Abstand der Zustände $r_{i,j}$ abhängige Exponentialterm beschreibt die Transmis-

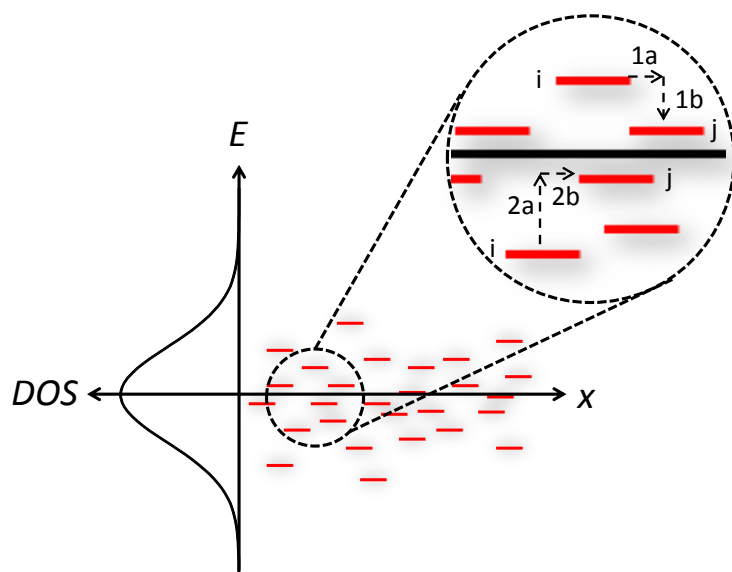


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der energetisch gaussverteilten LUMO-Zustände in einem molekularen OHL aufgetragen über dem Ort. Zusätzlich ist die Zustandsdichteverteilung (DOS) eingezeichnet. Der vergrößerte Ausschnitt illustriert einen Abwärts- (1a,b) und einen Aufwärtssprung (2a,b) bei Bewegung in positiver x -Richtung.

sionswahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozess, wie es für Prozesse 1a und 2b in Abb. 2.3 angedeutet ist. Er fällt sehr schnell mit dem inversen Lokalisationsradius γ ab. Die Angleichung der Energieniveaus für die isoenergetischen Tunnelprozesse erfolgt durch Phononenabsorption bzw. -emission entsprechend den Prozessen 2a bzw. 1b in Abb. 2.3. Die Wahrscheinlichkeit dafür hängt vom Energieunterschied ΔE , der Boltzmann-Konstanten k und der absoluten Temperatur T ab. Die Wahrscheinlichkeit für die Energieaufnahme durch thermische Aktivierung bei Aufwärtssprüngen ($\Delta E \geq 0$) wird durch die Boltzmann-Näherung beschrieben. Für Abwärtssprünge ($\Delta E < 0$) wird angenommen, dass die überschüssige Energie stets in Form von Phononen abgegeben werden kann und die Wahrscheinlichkeit somit eins beträgt.

Unter der Berücksichtigung des Miller-Abrahams-Ansatzes und der energetischen Verteilung der Zustandsdichte $DOS(E)$ kann gezeigt werden, dass es eine wahrscheinlichste Energie gibt, bei der der Transport von Ladungsträgern stattfindet [12–15]. Diese wird als Transportenergie E_{Trans} bezeichnet und liegt unterhalb des Zentrums der Gauss'schen DOS. Die Transportenergie bildet eine energetische Trennung zwischen beweglichen $E \geq E_{Trans}$ und unbeweglichen $E < E_{Trans}$ Ladungsträgern (engl.: *mobility edge*, Beweglichkeitskante). Zusätzlich zu den beweglichen Ladungsträgern gibt es also unbewegliche, gefangene Ladungsträger der Dichte n_t . Es wird eine schmale DOS angenommen, so dass die Dichte beweglicher Ladungsträger deutlich größer ist als n_t . Damit kann n_t im Gauss'schen Gesetz vernachlässigt werden. Die Einführung von Transportenergien hat zwei wichtige Konsequenzen: Erstens kann auch bei degenerierten OHLs für die Berechnung der Besetzungswahrscheinlichkeit die Boltzmann-Statistik statt der Fermi-Statistik eingesetzt werden [16]. Zweitens kann unter der Voraussetzung, dass Transportniveaus existieren die Einstein Relation in der klassischen Form $\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{e}$ abgeleitet werden [17]. Beides sind Voraussetzungen für die Gültigkeit des Drift-Diffusions-Modells, wie es im Weiteren verwendet wird.

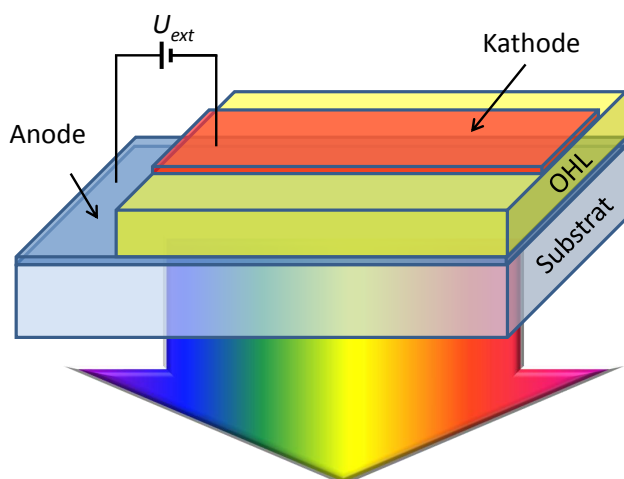


Abbildung 2.4: Aufbau einer OLED mit einer einzigen organischen Schicht. Sie befindet sich auf einem mit einer transparenten, leitfähigen Anode beschichteten transparenten Substrat, durch das das Licht ausgekoppelt wird. Die Kontaktierung erfolgt über die Anode und die auf dem OHL aufgebraute Kathode.

2.2 Organische (Leucht-)dioden

2.2.1 Aufbau & Funktionsweise

Organische Leuchtdioden (OLEDs) sind Flächenleuchtquellen, die im einfachsten Fall aus einem einzigen organischen Halbleiter zwischen zwei Kontaktelektroden bestehen (Einschichtbauteil), wie es in Abb. 2.4 dargestellt ist. OHLs, die in Einschichtbauteilen Verwendung finden, sind beispielsweise Superyellow oder Poly(p-phenylen-vinyl) (PPV). Die Einführung von mehreren Funktionsschichten mit jeweils optimierten Eigenschaften führte zu deutlich besseren Bauteileigenschaften im Vergleich zu den Einschichtbauteilen [9, 18–20]. Mindestens eine der Elektroden muss prinzipiell optisch transparent sein, damit das erzeugte Licht die Diode verlassen kann. Die aktive Fläche der Diode, von der aus die Lichtemission stattfindet, ist durch den Überlappbereich der beiden Elektroden definiert. Als Substrat dient typischerweise Glas, das mit einem transparenten, leitfähigen Oxid (z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO)) als Anode bedeckt ist. ITO bietet durch seine hohe Austrittsarbeit eine niedrige Injektionsbarriere für Löcher. Niedrige Elektroneninjektionsbarrieren werden durch die Verwendung von Alkali- und Erdalkalimetallen mit niedrigen Austrittsarbeiten wie Calcium, Magnesium oder Barium oder deren Salze wie LiF, CsF oder Cs₂CO₃ [21, 22] erhalten. Diese weisen aber eine hohe chemische Reaktivität auf und stellen deshalb hohe Anforderungen an die Verkapselung. Deshalb wird auf diese noch eine Deckschicht aus Aluminium oder Silber aufgebracht. Um die OLED als Ganzes vor Umgebungseinflüssen wie Sauerstoff oder Wasser zu schützen, wird sie mit einer Glaskapsel hermetisch abgedichtet.

Wird an die Elektroden eine positive äußere elektrische Spannung angelegt, so werden aus der Kathode Elektronen in das LUMO und aus der Anode Löcher in das HOMO des OHLs injiziert. Treffen im OHL auf einem Molekül ein Elektron und ein Loch zusammen, so bildet sich

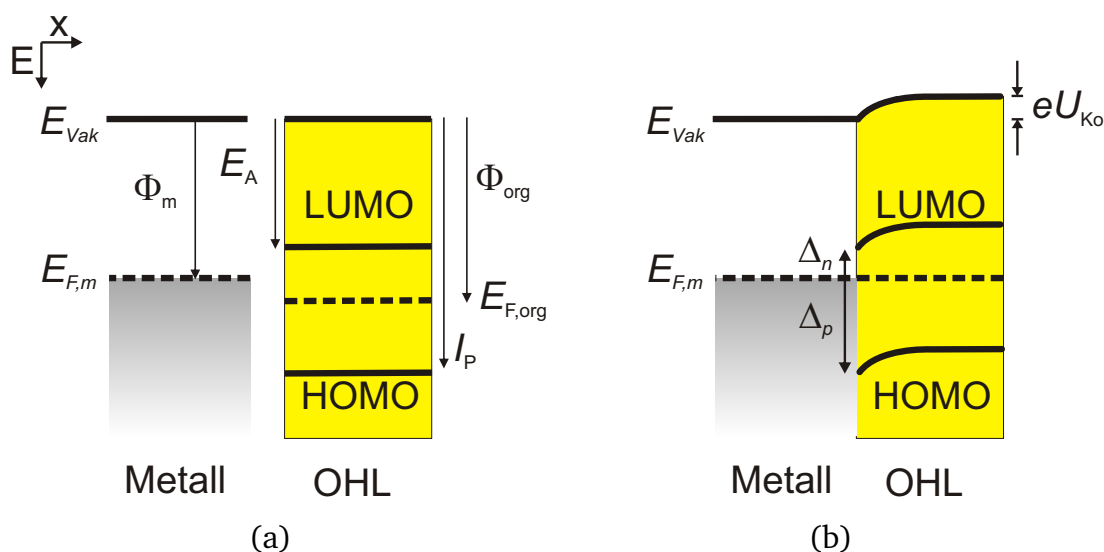


Abbildung 2.5: Energieniveaus eines Metalls und eines OHLs ohne Kontakt (a) und im elektrischen Kontakt mit angeglichenen Fermi-Niveaus (b). Die Kontaktspannung U_{Ko} wird durch die Differenz der Fermi-Niveaus der Materialien vor dem Kontakt bestimmt.

ein Exiton. Die Bildung von Exitonen ist durch die Langevin-Rekombinationsrate gegeben und proportional zum Produkt aus Elektronen- und Lochdichte. Das Exiton ist ein neutraler, angeregter Zustand, auf dessen Bewegung das äußere Feld keinen Einfluss hat, der aber bis zu einige 10 nm durch den OHL diffundieren kann. Im optimalen Fall zerfällt das Exiton strahlend und das emittierte Licht wird durch das Substrat aus der Diode ausgekoppelt.

In dieser Arbeit werden die unipolare Ladungsträgerinjektion und der Ladungstransport durch eine organische Diode untersucht. In diesem Fall treten die Exitonbildung, die Lichtemission und die Lichtauskopplung nicht auf und werden deshalb auch nicht weiter diskutiert.

2.2.2 Ladungsträgerinjektion

Organische Halbleiter weisen auf Grund der großen Energielücken von 2-3 eV [9] eine sehr geringe intrinsische Ladungsträgerdichte auf. Deshalb hat die Ladungsträgerinjektion einen entscheidenden Einfluss auf das Bauteilverhalten. Die Raumladungszonen an Metall/Organik-Kontakten erstrecken sich für intrinsische OHL oft über Distanzen, die deutlich größer als typische Bauteilabmessungen sind (s. auch Kap. 7). Somit sind nicht nur die Volumen-, sondern vor allem die Kontakteigenschaften und dabei vor allem die Injektionsbarrieren und die relativen Lagen der Fermi-Niveaus in Elektrode und OHL entscheidend für das Verhalten von OLEDs.

Unter der Ladungsträgerinjektion wird der Transfer von Elektronen aus einer Kontaktelektrode in das LUMO des OHLs (Elektroneninjektion) bzw. von Elektronen aus dem HOMO des OHLs in eine Elektrode (Lochinjektion¹) verstanden. Die Injektion wird im Wesentlichen durch die

¹ Der Übertrag eines Elektrons aus dem HOMO in die Elektrode entspricht im Bild von Löchern einem Lochtransport in entgegengesetzter Richtung.

Energiebarrieren am Kontakt bestimmt. Die elektronischen Eigenschaften des Kontakts werden durch die Austrittsarbeiten der metallischen Elektroden Φ_m und des OHLs Φ_{org} , sowie durch das Ionisationspotential I_p und die Elektronenaffinität E_A des Halbleiters bestimmt. I_p entspricht der Energiedifferenz zwischen Vakuumlevel (E_{vak}) und HOMO-Niveau. E_A gleicht jener zwischen E_{vak} und LUMO-Niveau des OHLs (Abb. 2.5). Das Fermi-Niveau der Elektrode $E_{F,m}$ bzw. das im OHL $E_{F,org}$ liegt um den Wert der Austrittsarbeit Φ_m bzw. Φ_{org} unterhalb von E_{vak} . Die Energiebarriere zur Injektion von Elektronen Δ_n und die zur Injektion von Löchern Δ_p ergeben sich nach dem Mott-Schottky-Modell [23] zu

$$\Delta_n = \Phi_m - E_A \quad (2.3a)$$

$$\Delta_p = I_p - \Phi_m. \quad (2.3b)$$

Hierbei wird idealisiert von einem stetigen Vakuumniveau ausgegangen, was z.B. die Abwesenheit von Oberflächenladung oder Dipolen bei der Kontaktausbildung bedeutet. Die Summe der Energiebarrieren für Elektronen und Löcher entspricht der Energielücke $E_g = I_p - E_A = \Delta_n + \Delta_p$.

Besitzen die für ein Dünnschichtbauteil verwendeten Elektroden unterschiedliche Austrittsarbeiten, so besteht im thermodynamischen Gleichgewicht ($j = 0$) eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden. Die Fermi-Niveaus sind dann im gesamten System angeglichen und die Differenz in den Austrittsarbeiten resultiert in der Built-in-Spannung (engl.: *built-in voltage*) U_{bi} .

Ideal injizierende Kontakte werden auch als Ohm'sche Kontakte oder Anreicherungskontakte bezeichnet, da sich durch die kleine Injektionsbarriere ein Ladungsträgerreservoir am Kontakt ausbildet. Ein Ohm'scher Kontakt hat einen im Vergleich zum Volumen vernachlässigbar kleinen Widerstand. Im thermodynamischen Gleichgewicht kann für einen Anreicherungskontakt, bestehend aus Elektrode und unendlich ausgedehntem OHL, das elektrische Potential im OHL analytisch bestimmt werden (s. Kap 9.2). Ausgehend von der Ladungsträgerdichte an der Grenzfläche $n(x = 0)$ ändert sich dabei die Ladungsträgerdichte auf der Skala der Debye-Länge $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 n_0}}$, wenn für n_0 die Ladungsträgerdichte an der Elektrode/OHL-Grenzfläche $n(x = 0)$ eingesetzt wird. Auf Grund der geringen Schichtdicke von organischen Dünnschichtbauteilen von wenigen 100 nm ist die Abschirmlänge für Barrierenhöhen von mehr als $\approx 0,4$ eV größer als die Schichtdicke.

Das Gegenteil des Anreicherungskontakts ist der Verarmungskontakt. In diesem Fall ist die Ladungsträgerdichte am Kontakt sehr gering. Der Verarmungskontakt wird auch als injektionslimitierender Kontakt bezeichnet, wenn er den limitierenden Faktor für den Stromtransport im Bauteil darstellt. Der Verarmungskontakt ist dadurch definiert, dass das Fermi-Niveau im OHL

höher liegt als jenes in der Elektrode. In Folge dessen fließen Ladungsträger aus dem OHL in die Elektrode ab. Dieses Verhalten kann zum Beispiel bei dotierten OHLs beobachtet werden.

Der Vollständigkeit halber soll noch der neutrale Kontakt aufgeführt werden. Hierbei sind Elektrode und OHL an der Grenzfläche neutral und es existiert keine Raumladung und somit keine Verbiegung der Energieniveaus. Dies kann durch verschiedene Konstellationen zustande kommen: Zum einen, wenn die Austrittsarbeiten von Elektrode und OHL übereinstimmen. Zum anderen kann aber auch die bewegliche Ladungsträgerdichte zu klein sein, als dass eine relevante Bandverbiegung auftreten könnte [24].

Bei Verarmungskontakten ist der Schottky-Effekt, der auch als Bildladungseffekt bekannt ist, von großer Bedeutung. Er bewirkt eine Verringerung der Barrierenhöhe für die Ladungsträgeremission aus einer Metalloberfläche. Eine Erklärung dafür liefert das Konzept der Bildladung. Das Potential, welches durch eine Ladungskonfiguration in der Umgebung einer metallischen Fläche entsteht, kann danach durch die Ladungskonfiguration und zusätzliche Bildladungen erhalten werden [25]. Das einfachste Beispiel hierfür ist eine Ladung q im Abstand x vor einer unendlich ausgedehnten Metallplatte. Die Ladung bewirkt die Verschiebung von Influenzladung auf der Metallplatte in der Art, dass das resultierende Feld an der Metalloberfläche lediglich eine senkrechte Komponente hat. Dieselbe Feldverteilung wird durch die Ladung q und eine weitere Punktladung der Ladung $-q$ im Abstand x hinter der Metalloberfläche spiegelsymmetrisch zur ersten Ladung erzeugt. Hierbei werden nur die Felder vor der Metalloberfläche richtig wiedergegeben. Die zusätzliche Ladung bezeichnet man als Bildladung (engl.: *image charge*). Zwischen der Metalloberfläche und der Ladung wirkt also eine attraktive Kraft. Das resultierende Bildladungspotential beträgt

$$\Phi_{\text{Bildladung}} = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} \quad (2.4)$$

wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und ϵ die relative Permittivität des das Elektron umgebenden Mediums ist und für q die Elementarladung e eingesetzt wurde. Das Potential divergiert an der Oberfläche ($x \rightarrow 0$) und verschwindet für einen unendlich großen Abstand von der Oberfläche ($x \rightarrow \infty$).

Das Modell des Schottky-Effekts wurde zwar für die Elektronenemission aus einem Metall ins Vakuum entwickelt, gilt aber nach Anpassung der Dielektrizitätskonstante ϵ auch für die Emission aus einer Elektrode in einen Isolator. Im klassischen Fall des Schottky-Effekts [23, 26] setzt sich das auf das Fermi-Niveau des Metalls bezogene Potential vor der Metallfläche aus der Barriere Δ , dem Bildladungspotential $\Phi_{\text{Bildladung}}$ und dem aus dem externen Feld resultierenden

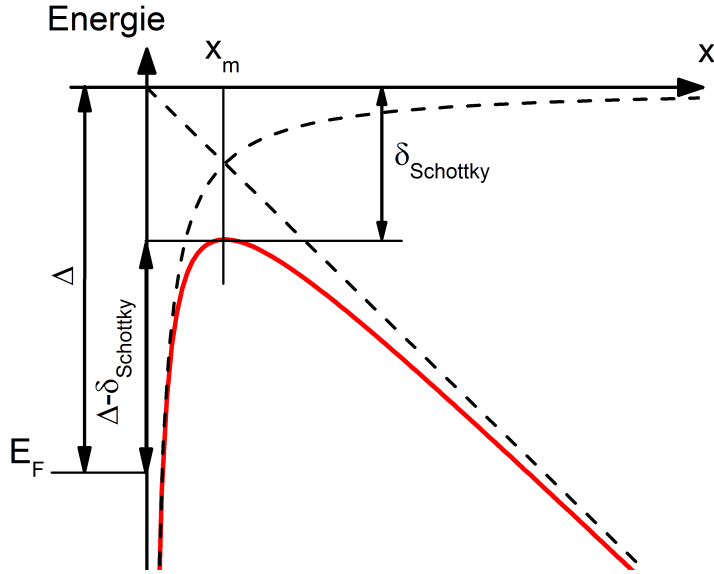


Abbildung 2.6: Das Bildladungspotential ($\Phi_{\text{Bildladung}} = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x}$) eines Elektrons superponiert mit dem für negative Felder linear fallenden, externen Potential (eFx) ergibt das Gesamtpotential Φ_{Gesamt} mit einer um δ_{Schottky} verringerten Injektionsbarriere und einem Maximum im Abstand x_m vom Kontakt.

externen Potential Φ_{ext} zusammen. Wird das externe Feld als konstant angenommen, so gilt $\Phi_{\text{ext}} = eFx$ und das Gesamtpotential beträgt

$$\Phi_{\text{Gesamt}} = \Delta - \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} + eFx. \quad (2.5)$$

Hat das elektrische Feld ein negatives Vorzeichen, so liegt das Maximum des Gesamtpotentials Φ_{Gesamt} unterhalb der ursprünglichen Barrierehöhe in dem Abstand

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon\epsilon_0 |F|}} \quad (2.6)$$

von der Grenzfläche, wie es in Abb. 2.6 dargestellt ist. Die für die Injektion eines weiteren Elektrons zu überwindende Barriere ist dann um $\delta_{\text{Schottky}} = \Delta - \Phi_{\text{Gesamt}}(x_m)$ erniedrigt. Die Barriererniedrigung beträgt

$$\delta_{\text{Schottky}} = 2|F|x_m = \sqrt{\frac{e^3 |F|}{4\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (2.7)$$

und ist proportional zur Wurzel des Betrags des elektrischen Feldes. Hat das externe Feld ein positives Vorzeichen, so steigt das Gesamtpotential stetig an und es tritt keine Änderung der effektiven Barrierehöhe auf und die Gl. 2.6 und 2.7 gelten nicht.

2.2.3 Strom-Spannungs-Charakteristika

In diesem Abschnitt werden für Bauteile mit ideal injizierenden Anreicherungskontakten und mit Verarmungskontakten Ansätze für die Bestimmung von unipolaren Strom-Spannungs-Charakteristika (j - U -Charakteristika) vorgestellt. Hier wirkt der Anreicherungskontakt als Ohm'scher Kontakt und der Verarmungskontakt als injektionslimitierender Kontakt. Wie sich bei weiteren Diskussionen der Simulationsergebnisse herausstellen wird, ist diese Beziehung aber nicht eindeutig. Zwischen Kontakteigenschaften und den j - U -Charakteristika besteht vielmehr ein nichttrivialer Zusammenhang.

2.2.3.1 Bauteile mit ideal injizierenden Kontakten

Im Rahmen des Drift-Diffusions-Modells soll zunächst für Dioden mit Ohm'schen Kontakten auf die makroskopische Größe der Strom-Spannungs-Charakteristik geschlossen werden. In diesem Fall haben die Kontakte einen vernachlässigbar kleinen Einfluss und die j - U -Charakteristik wird durch den Ladungstransport im Volumen bestimmt [27]. Idealer Ohm'scher Transport liegt vor, wenn der Ladungstransport ausschließlich über intrinsisch vorhandene Ladungsträger erfolgt, also keine Raumladung vorhanden ist. Die Dichte der intrinsischen Ladungsträger sei durch n_0 bezeichnet.

Der Strom ist dann ausschließlich durch Drift bestimmt und das Feld ist konstant, sodass durch das Ohm'sche Gesetz

$$j_{Ohm} = \sigma \cdot F = e\mu n_0 \frac{U}{L} \quad (2.8)$$

ein linearer Zusammenhang zwischen Stromdichte und Spannung ($j \propto U$) hergestellt wird. OHLs haben wegen ihrer großen Energielücke eine sehr geringe intrinsische Ladungsträgerdichte. Ohne eine nennenswerte Dotierung wird deshalb über die Anreicherungskontakte Ladung in den OHL injiziert (s. Kap. 2.2.2). Somit liegt im Gegensatz zum idealen Ohm'schen Gesetzes Raumladung vor, die hier analog zur intrinsischen Dichte durch n_0 beschrieben wird. Für sehr kleine Spannungen tritt trotzdem stets ein linearer Strom-Spannungs-Zusammenhang innerhalb des Relaxationsbereichs auf. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass die Transitzeit $\tau_{Transit}$ größer als die Relaxationszeit τ_{rel} ist. Diese sind durch

$$\tau_{Transit} = \frac{L^2}{\mu U} \quad (2.9a)$$

$$\tau_{rel} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\mu n_0 e} \quad (2.9b)$$

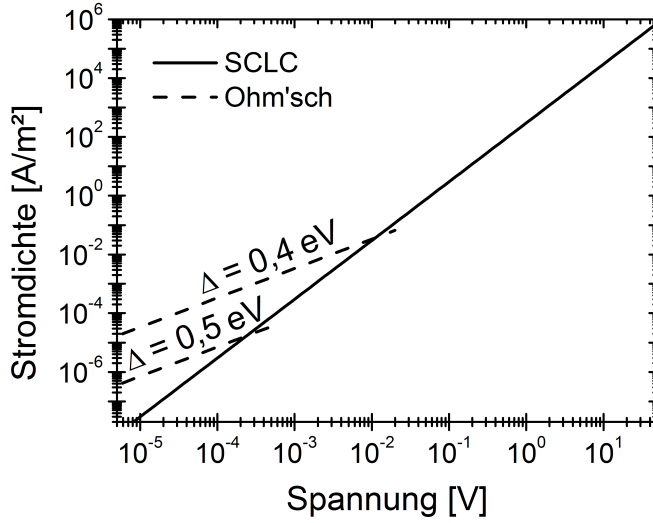


Abbildung 2.7: Raumladungsbegrenzte Stromdichte (j_{SCLC}) und Ohm'sche Stromdichten (j_{Ohm}) für als konstant angenommene Ladungsträgerdichten n_0 , entsprechend den Dichten am Kontakt für Injektionsbarrieren von 0,4 eV und 0,5 eV. Die zu beobachtende Stromdichte des Bauteils wird jeweils durch die größere der beiden Stromdichten bestimmt.

mit der mittleren Ladungsträgerdichte n_0 definiert. τ_{rel} ist die Zeit nach der sich das System bei einer Störung wieder im Gleichgewicht befindet. Ist also $\tau_{Transit} \gg \tau_{rel}$ so relaxiert das System viel schneller als das injizierte Ladung innerhalb des OHLs transportiert werden kann. Somit wird ein Aufbau von Raumladung unmöglich. Die Injektion von Ladung führt also zu einer netto unveränderten Ladungsträgerdichteverteilung $n(x)$, da die gleiche Menge an injizierten Elektronen am ejizierenden Kontakt wieder herausfließt [24].

Eine Abweichung vom Ohm'schen Gesetz tritt auf, wenn ein weiterer Aufbau von Raumladung erfolgt. Dies ist zum Beispiel für sehr kleine Schichtdicken der Fall und hat eine Verringerung des elektrischen Feldes am Kontakt zur Folge. Im Extremfall verschwindet das Feld am Kontakt und die Ladungsträgerdichte divergiert dort. Unter Vernachlässigung der Diffusion ergibt sich damit zusammen mit der Poisson-Gleichung das sogenannte Mott-Gurney Gesetz für raumladungsbegrenzte Ströme

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{L^3}. \quad (2.10)$$

Der Übergang zwischen linearem und quadratischem Zusammenhang zwischen j und U erfolgt bei Gleichheit von j_{Ohm} und j_{SCLC} bei der Spannung $U = \frac{8}{9} e n_0 L^2 / \epsilon \epsilon_0$. Der Übergang wird also mit steigender Dichte n_0 zu größeren Spannungen verschoben. Dies ist in Abb. 2.7 für Barrieren von 0,4 eV und 0,5 eV und den entsprechenden, als konstant angenommenen, Ladungsträgerdichten $n_0 = N_{eff} \exp(-\Delta/kT)$ dargestellt. Die Konstanz der Ladungsträgerdichten gilt hier näherungsweise wegen der großen Debye-Länge und der geringen verwendeten Schichtdicke von $L = 100$ nm. Dies folgt aus den Ausführungen im Anhang zur Ladungsverteilung am Anreicherungskontakt.

2.2.3.2 Bauteile mit injektionslimitierenden Kontakten

Im Rahmen des Drift-Diffusions-Modells werden für injektionslimitierende Kontakte vor allem das Richardson-Schottky (RS) [23, 28–30] und das Fowler-Nordheim (FN) [23, 29–32] Modell angewendet. Das Richardson-Schottky (RS) Modell beschreibt die Injektion durch thermisch aktiviertes Überkommen der Barriere, wobei die Barrierenerniedrigung durch den Schottky-Effekt (s. Abschnitt 2.2.2) berücksichtigt wird.

$$j_{RS} = A^* T^2 \exp \left(- \frac{\Delta - \sqrt{\frac{e^3 U}{4\pi\epsilon\epsilon_0 L}}}{kT} \right) \quad (2.11)$$

Die effektive Richardson-Konstante A^* hängt von der effektiven Elektronenmasse in der injizierenden Elektrode ab. Unter der Annahme eines konstanten Feldes im gesamten Bauteil der Dicke L ist in Gl. 2.11 das Feld durch den Quotienten U/L ersetzt worden.

Für stark dotierte Halbleiter oder bei tiefen Temperaturen ist die Tunnelstromdichte entscheidend für den Injektionsstrom. Im Fowler-Nordheim (FN) Modell wird die Ladungsträgerinjektion als Tunneln durch eine dreiecksförmige Barriere in einen ungebundenen Zustand im Vakuum beschrieben und ergibt die Stromdichte

$$j_{FN} = B \frac{U^2}{L^2} \exp \left(- \frac{4\sqrt{2m_e} L \Delta^{3/2}}{3\hbar e U} \right) \quad (2.12)$$

mit dem konstanten Vorfaktor B . Davids et al. [30] berücksichtigen für einen OHL eine Kombination aus FN Tunnelinjektion und thermischer Injektion unter Einfluss der Grenzflächenrekombination. Im Gegensatz zu heißen Elektronen relaxieren im OHL die Elektronen schnell auf das Transportniveau. So spüren sie das rücktreibende Potential für $x < x_m$, das durch den Schottky-Effekt erzeugt wird (vgl. Abb. 2.6) und können mit ihren Bildladungen rekombinieren.

Sowohl das RS- als auch das FN-Modell wurden für die Glühemission aus Metallen ins Vakuum entwickelt und erst später auf die Emission z.B. in kristalline, anorganische Halbleiter oder auf die in OHLs angewendet. Die Adaption besteht dabei allerdings lediglich in der Anpassung der Dielektrizitätskonstanten ϵ . Somit werden die spezifischen Eigenschaften von OHLs, wie der Hüpftransport, keinesfalls berücksichtigt.

2.3 Modellierung der elektrischen Eigenschaften von organischen Leuchtdioden

Für die Modellierung der elektrischen Eigenschaften von OLEDs gibt es eine Vielzahl sehr unterschiedlicher Modellansätze. Dies liegt unter anderem daran, dass verschiedene Modelle einen unterschiedlichen Fokus auf einzelne spezifische Eigenschaften der OHLs bzw. der organischen Bauelemente haben. Auch das Ziel der Modellierung bestimmt die Auswahl des zu verwendenden Modells. So gelten für die Betrachtung von mehrschichtigen Bauteilen andere Anforderungen, als für die Untersuchung von Volumeneigenschaften eines OHLs. Einige Modellansätze sollen im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt werden.

2.3.1 Vergleich verschiedener Modellansätze

Drei wichtige Ansätze zur Beschreibung des Ladungstransports sind das Drift-Diffusions-Modell, der Mastergleichungsansatz und Monte-Carlo-Simulationen.

Bei der Monte-Carlo-Simulation wird, ausgehend von einer konkreten Besetzung von Zuständen, der Transport durch eine Reihe von Zufallsexperimenten simuliert. Um allgemeine Aussagen zu erhalten, erfolgt eine Mittelung über die Experimente. Monte-Carlo-Simulationen sind gut geeignet, um Informationen über Transportphänomene zu erhalten oder auch Hüpfprozesse an der Injektionsbarriere durch die Berechnung von Raten zu untersuchen. Sie werden dem statistischen Charakter des Transports von Ladung über lokalisierte Zustände in einer Zustandsdichteverteilung besonders gut gerecht. Der bekannteste Vertreter, der Monte-Carlo-Simulationen zur Untersuchung des Ladungstransports in OHLs durchgeführt hat, ist H. Bässler, nach dem das Bässler-Modell benannt ist [7, 8]. Durch statistische Mittelung über die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen konnte z.B. eine Temperatur- und Feldabhängigkeit der phänomenologischen Beweglichkeit μ bestimmt werden. Die wiederum ist eine wichtige Eingangsgröße für Drift-Diffusions-Modelle. Die Beweglichkeit wird dabei als gemittelte Größe aus den statistischen Hüpfprozessen bestimmt. Grundsätzlich sollte die Beweglichkeit nicht als Materialkonstante gesehen werden. Sie wird vom Zustand des OHLs über die lokal vorliegenden elektrischen Feldstärken oder die Ladungsträgerdichten bestimmt. In einer Reihe von weiteren Arbeiten wurde auch die Ladungsträgerinjektion durch das Überwinden der Schottky-Barriere zum Beispiel von Arkhipov et al. [33], Gartstein et al. [34] oder Wolf et al. [35] betrachtet.

Ein anderes, auch auf den Hüpftransport zugeschnittenes Modell ist der Mastergleichungsansatz. Dabei wird ausgehend von Übergangsfrequenzen $\nu_{i \rightarrow j}$ die Besetzungswahrscheinlichkeiten p_j des Zustands j aus der Mastergleichung

$$\frac{dp_j}{dt} = \sum_{i \neq j} [\nu_{i \rightarrow j} p_i (1 - p_j) - \nu_{j \rightarrow i} p_j (1 - p_i)] = 0 \quad (2.13)$$

errechnet. Dieser Zusammenhang gilt für alle N betrachteten Zustände, sodass es gilt, ein Set aus N Gleichungen zu lösen. Der erste Summand in Gl. 2.13 beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit von Zustand i nach Zustand j und der zweite Summand die Wahrscheinlichkeit für einen Rücksprung von j nach i . Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt jeweils von der Wahrscheinlichkeit ab, dass der Ausgangszustand besetzt und der Zielzustand unbesetzt ist. Aus Gl. 2.13 resultiert die Besetzungswahrscheinlichkeit im stationäre Gleichgewicht des Systems. Dieser Ansatz wurde beispielsweise von Pasveer et al. [36] und van der Holst et al. [37] verwendet. Letztere haben in einem dreidimensionalen kubischen Gitter den Hüpftransport zwischen Zuständen mit zufällig verteilten Energieniveaus betrachtet. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten und die elektrischen Felder wurden aus der Lösung von Mastergleichungen unter Berücksichtigung der Feldabhängigkeit der Injektionsbarriere bestimmt. Im Rahmen dieses dreidimensionalen Ansatzes ist sogar die Abbildung von Perkolationsseffekten möglich. Sowohl die Monte-Carlo- als auch die Mastergleichungsansätze kommen der Natur der Hüpfprozesse sehr nah, haben aber den Nachteil eines großen Rechenaufwands. Somit sind sie für die Anpassung an gemessene Größen von realen Bauteilen nur sehr bedingt einsetzbar.

Das am weitesten verbreitete und auch für die analytische Anpassung an die Kenngrößen realer Bauelemente gut geeignete Modell ist das phänomenologische Drift-Diffusions-Modell. Dieses ist auch bereits sehr erfolgreich für die Simulation anorganischer und organische Halbleiterbauelemente eingesetzt worden. Der Driftanteil wird dabei durch das Ohm'sche Gesetz $j_{\text{Drift}} = \sigma F$ mit der Leitfähigkeit $\sigma = e\mu n$ bestimmt. Der Diffusionsanteil $j_{\text{Diff}} = eD\nabla n$ mit der Diffusionskonstanten D folgt aus dem ersten Fick'schen Gesetz. Unter der Voraussetzung, dass Transportniveaus existieren, kann die klassische Einstein Relation $\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{e}$ ausgenutzt werden und es folgt die klassische Diffusionsstromdichte $j_{\text{Diff}} = \mu kT \nabla n$. Die spezifischen Eigenschaften der organischen Halbleiter werden im Rahmen des Drift-Diffusionsmodells meistens durch eine temperatur-, feld- oder auch ladungsträgerdichteabhängige Beweglichkeit berücksichtigt.

Auf Grund der niedrigen intrinsischen Ladungsträgerdichte ist die Injektion für das Verhalten organischer Bauteile ein wichtiger Einflussfaktor. Die Injektionsbarriere bestimmt die Ladungsträgerdichte an der Grenzfläche zwischen Elektrode und OHL. Allerdings wird die Ladungsträgerdichte auch durch das Feld am Kontakt beeinflusst, welches wiederum die Barrierenhöhe bestimmt. Das Problem ist nun, dass im Allgemeinen sowohl das elektrische Feld als auch die Ladungsträgerdichte am Kontakt unbekannt sind. Es bleibt also die Frage nach einer passenden Randbedingung. Die einfachste Randbedingung ist eine vom Feld am Kontakt unabhängige Ladungsträgerdichte, wie sie beispielsweise von Shen et al. [38] verwendet wurde. Ein solcher Ansatz ist für die j - U -Kennlinien in Abb. 4.6 angewendet worden und führt nicht zu den experimentell beobachteten Ergebnissen. Eine andere idealisierte Randbedingung für die ideale Ohm'sche Injektion wurde bereits in Kap. 2.2.3.1 eingesetzt und ergibt stets die SCLC-Stromdichte.

Auch in weiter entwickelten Injektionsmodellen wie dem Richardson- und dem Fowler-Nordheim-Modell wird jeweils nur der Injektionsprozess eines einzelnen Ladungsträgers betrachtet. Die Existenz weiterer Ladungsträger würde das verwendete elektrostatische Potential, das in den Modellen verwendet wird, ändern. Auch eine Kopplung mit dem Drift-Diffusions-Modell, wie sie von Crowell und Sze [39] vorgenommen wurde, ist fragwürdig. Denn dabei wird eine Randbedingung, die für ein Einzelteilchenmodell abgeleitet wurde, auf ein Vielteilchenmodell angewendet [40]. Spätestens beim Übergang zu großen Ladungsträgerdichten wird dies problematisch. Außerdem werden im RS- und im FN-Modell keine Eigenschaften des OHLs berücksichtigt. So treten weder die Zustandsdichte noch die Ladungsträgerbeweglichkeiten auf.

Das von Neumann et al. [5, 6] entwickelte selbstkonsistente Modell umgeht dieses Problem durch Einbeziehung der Eigenschaften der Elektroden und des organischen Halbleiters. Randbedingungen sind die Gleichgewichtsparameter der Elektroden unendlich weit entfernt von den Elektroden/OHL-Grenzflächen. Die Übergangsbedingungen an den Grenzflächen folgen aus der Stetigkeit der dielektrischen Verschiebung und der des elektrochemischen Potentials. So müssen keine zusätzlichen künstlichen oder einschränkenden Bedingungen an das System gestellt werden. Dadurch ist es nicht auf einzelne Bereiche wie den SCLC-Bereich beschränkt, sondern ist in der Lage, einen kontinuierlichen Übergang zwischen injektionslimitiertem und raumladungslimitiertem Bereich zu beschreiben. Dieses selbstkonsistente Modell bildet die Grundlage dieser Arbeit und wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

2.3.2 Selbstkonsistentes Drift-Diffusions-Modell für organische Dioden

In diesem Abschnitt wird das von Neumann et al. [5, 6] entwickelte eindimensionale, selbstkonsistente Modell zur Beschreibung von unipolaren, organischen Dioden entsprechend der Darstellung von Neumann et al. [5] vorgestellt. Bei ausreichender Homogenität stellt die Eindimensionalität der Betrachtung auf Grund der Geometrie von OLEDs mit einer Dicke von maximal wenigen 100 nm und einer lateralen Ausdehnung von mindestens einigen Millimetern keine Einschränkung dar.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung und Diskussion der Ladungsträgerinjektion. Dazu wird im Folgenden das unipolare Modell für die Elektroneninjektion und den Elektronentransport abgeleitet. Es kann aber auch auf Löcher und bipolaren Transport übertragen werden. Die Beschränkung auf die Betrachtung einer Ladungsträgersorte ist in der Nähe eines Kontakts erlaubt, solange die Elektronen- oder die Lochinjektionsbarriere deutlich kleiner als die Hälfte der Energielücke ist. Dann ist die Dichte der Ladungsträgersorte mit der kleineren Injektionsbarriere wegen der großen Bandlücke um Größenordnungen höher als die der anderen. So ist im Fall kleiner Elektroneninjektionsbarrieren die Lochdichte vernachlässigbar klein. Dabei bedeutet klein für die Elektroneninjektionsbarriere bei $E_g \sim 3$ eV ein Wert von weniger als 1 eV. Für asymmetrische Bauteile, bei denen an einem Kontakt $\Delta_n < \Delta_p$ und an dem ande-

ren $\Delta_n > \Delta_p$ gilt, müssen beide Ladungsträgersorten betrachtet werden. Für diesen Fall haben Yampolskii et al. [41] das Modell weiterentwickelt. Eine Erweiterung von Genenko et al. [42] wird an entsprechender Stelle in Kap. 4.3 vorgestellt.

Es wird im Folgenden ein eindimensionaler Isolator der Dicke L betrachtet, der einen OHL mit großer Energielücke repräsentiert. Dieser befindet sich zwischen zwei Metallelektroden. Die organische Diode wird also durch eine Metall/Isolator/Metall-Diode (MIM-Diode) repräsentiert. Der Isolator erstreckt sich über den Bereich $x_0 \leq x \leq x_L$ mit $x_0 = 0$ und $x_L = L$. Die sich daran anschließenden Elektroden sind in beide Halbräume unendlich weit ausgedehnt. In das Modell gehen sowohl die Elektroden- als auch die Isolatoreigenschaften ein. Die jeweiligen Gleichungen und die Anschlussbedingungen werden im Folgenden abgeleitet.

2.3.2.1 Elektroden

Die metallischen Elektroden werden im Rahmen des Modells freier Elektronen betrachtet. Mit der Thomas-Fermi-Näherung [16, 43] kann so das ortsabhängige elektrochemische Potential

$$E_{F,m}^{\pm}(x) = \frac{\hbar^2}{2m_e^{\pm}} [3\pi^2 n_m^{\pm}(x)]^{2/3} - e\phi(x) + E_b^{\pm} \quad (2.14)$$

abgeleitet werden. Dabei bezeichnet $n_m^{\pm}(x)$ die lokale Elektronendichte, $\phi(x)$ das lokale elektrische Potential, m_e^{\pm} die materialabhängige effektive Elektronenmasse und E_b^{\pm} die Unterkanten der Leitungsbänder. Der Index m bezeichnet die metallischen Kontakte und durch den Index \pm wird zwischen der rechten ($x > L$) und der linken ($x < 0$) Elektrode bzw. den entsprechenden Grenzflächen mit dem Isolator unterschieden.

Die Gleichgewichtsstromdichte j ist allgemein durch die Leitfähigkeit σ und die lokale Änderung des elektrochemischen Potentials $E_F(x)$ gegeben. Die Stromdichte in den Elektroden beträgt damit

$$j = \frac{\sigma_m^{\pm}}{e} \frac{dE_{F,m}^{\pm}(x)}{dx}. \quad (2.15)$$

Aus Gründen der Ladungserhaltung ist im betrachteten eindimensionalen Fall die Stromdichte räumlich konstant ($\frac{dj}{dx} = 0$). Die Leitfähigkeit der Elektroden $\sigma_m^{\pm} = e\mu_m^{\pm}n_{\infty}^{\pm}$ ist proportional zur Elektronenbeweglichkeit μ_m^{\pm} und mit der Thomas-Fermi-Näherung zur Gleichgewichtsladungsträgerdichte n_{∞}^{\pm} . Diese ist weit weg von etwaigen Grenzflächen und unter Gleichgewichtsbedingungen definiert. Am Metall/Isolator-Kontakt kommt es, abhängig von der relativen Lage der Fermi-Niveaus von Elektrode und Isolator, zum Ladungsübertrag zwischen der metallischen

Elektrode und dem Isolator. Dadurch kann auch in den Elektroden eine Raumladung entstehen. Das resultierende Feld lässt sich durch das Gauss'sche Gesetz

$$\frac{dF_m^\pm(x)}{dx} = -\frac{e}{\epsilon_m^\pm \epsilon_0} \delta n_m^\pm(x) \quad (2.16)$$

beschreiben. Dabei ist die Überschussladungsträgerdichte $\delta n_m^\pm(x) = n_m(x) - n_\infty^\pm$ die lokale Abweichung von der Gleichgewichtsladungsträgerdichte n_∞^\pm . Die in Metallen grundsätzlich sehr hohen Ladungsträgerdichten erlauben die Thomas-Fermi-Näherung $|\delta n_m^\pm(x)| \ll n_\infty^\pm$. Diese besagt, dass die Überschussladungsträgerdichte klein gegen die Gleichgewichtsladungsträgerdichte ist. Setzt man nun Gl. 2.14 und Gl. 2.16 in Gl. 2.15 ein und nutzt die Thomas-Fermi-Näherung aus, so ergibt sich die Differentialgleichung für die Stromdichte zu

$$\frac{j}{e\mu_m^\pm n_\infty^\pm} = -\frac{2\epsilon_m^\pm \epsilon_0 E_{F,\infty}^\pm}{3e^2 n_\infty^\pm} F_m^{\pm''}(x) + F_m^\pm(x). \quad (2.17)$$

Dabei ist $E_{F,\infty}^\pm$ das elektrochemische Potential in den Elektroden unendlich weit weg von den Kontakten. Dort existieren keine Raumladungseffekte sodass die Ableitung des Felds verschwindet. Damit der Potentialabfall über die Elektroden nicht unendlich groß ist, muss auch das Feld an sich verschwinden. Somit ergibt sich als analytische Lösung für Gl. 2.17 die Feldverteilung $F_m^\pm(x)$ innerhalb der Elektroden zu

$$F_m^\pm(x) = \left[F_m^\pm(x_{0,L}) - \frac{j}{\sigma_m^\pm} \right] \exp\left(\mp \frac{x \mp x_{0,L}}{l_{TF}^\pm}\right) + \frac{j}{\sigma_m^\pm}. \quad (2.18)$$

Das Feld fällt von den Kontakten nach außen hin exponentiell auf der Längenskala der Thomas-Fermi-Länge

$$l_{TF}^\pm = \sqrt{\frac{2\epsilon_m^\pm \epsilon_0 E_{F,\infty}^\pm}{3e^2 n_\infty^\pm}} \quad (2.19)$$

ab. l_{TF}^\pm beträgt für typische Parameter ca. 10^{-10} m. Ist das Feld am Metall/Halbleiter-Kontakt bekannt, so ist das Feld und somit auch das Potential in der Metallelektrode vollständig bestimmt. Die Annahme unendlich dicker Kontakte ist auf Grund des schnellen Feldabfalls für typische Elektrodendicken von einigen 10 nm gerechtfertigt. In Tab. 2.1 sind die Parameter einiger Elektrodenmaterialien zusammengefasst. Die freie Ladungsträgerdichte im Gleichgewicht ergibt sich aus $n_\infty = N_A \frac{Z_V \rho_m}{A_m}$. Dabei ist $N_A = 6,022 \cdot 10^{22}$ mol die Avogadrozahl, Z_V die Anzahl freier Valenzelektronen, ρ_m die Massendichte und A_m die Atommasse.

Material	$E_{F,\infty}$ [eV]	n_∞ [10^{22} cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]	E_A [eV]	l_{TF} [Å]
Ca	4,69	4,6	39,5	2,8	0,61
Mg	7,08	8,6	16,8	3,6	0,55
Ba	3,64	3,2	3,3	2,5	0,65
Al	11,70	18	14,1	4,3	0,49
Ag	5,49	5,9	70,5	4,3	0,59
Au	5,53	5,9	51,9	4,3	0,59
Cu	7,00	8,5	47,2	4,4	0,55
ITO	0,225	0,01	30	4,7	0,88

Tabelle 2.1: Auflistung von Materialparametern gebräuchlicher Elektrodenmaterialien. In das Modell fließen die (Gleichgewichts-) Fermi-Energien $E_{F,\infty}$, die freie Ladungsträgerdichten im Gleichgewicht n_∞ , die Beweglichkeiten μ , die Austrittsarbeiten E_A und die daraus resultierenden Thomas-Fermi-Längen l_{TF} ein.

2.3.2.2 Isolator

Die Injektionsbarrieren für Elektronen Δ_n^\pm und für Löcher Δ_p^\pm an den Elektroden/Isolator-Grenzflächen sind durch den energetischen Unterschied zwischen dem elektrochemischen Potential in den Elektroden $E_{F,\infty}^\pm$ und der Unterkante der Leitungsniveaus, dem LUMO bzw. der Oberkante der Valenzniveaus, dem HOMO im Isolator bestimmt. Da die Elektronenaffinität und das Ionisationspotential des OHLs unabhängig von der Lage des Fermi-Niveaus im OHL sind, gelten die Relationen:

$$E_A^- - \Delta_n^- = E_A^+ - \Delta_n^+ \quad (2.20a)$$

$$E_A^- + \Delta_p^- = E_A^+ + \Delta_p^+ \quad (2.20b)$$

zwischen den Austrittsarbeiten E_A^\pm der Elektroden und den Injektionsbarrieren Δ_n^\pm bzw. Δ_p^\pm .

Der Übersichtlichkeit wegen, wird im Folgenden der unipolare Elektronentransport betrachtet. Die Ausführungen können aber ebenso für den Lochtransport durchgeführt werden. Der Isolator sei durch seine Zustandsdichteverteilungen $DOS(E)$ charakterisiert, welche die energetische Verteilung von Zuständen innerhalb des LUMOs im Isolator beschreibt.

Die Elektronendichte im Isolator $n_{org}(x)$ folgt aus dem Integral über das Produkt aus der Zustandsdichteverteilung $DOS(E)$ und der statistischen Verteilungsfunktion $f(E)$ über alle möglichen Energien.

$$n_{org}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} DOS(E - \Delta_n^- - E_{F,\infty}^- + e\phi(x)) f(E) dE \quad (2.21)$$

Für nicht degenerierte Isolatoren mit schmaler DOS kann für die Verteilungsfunktion die Boltzmann-Näherung eingesetzt werden. Unter Verwendung des Konzepts der Transportenergie gilt dies auch für degenerierte Isolatoren. Somit kann das elektrochemische Potential

$$E_{F,org}(x) = kT \ln \left[\frac{n_{org}(x)}{N_{eff}} \right] + \Delta_n^- + E_{F,\infty}^- - e\phi(x) \quad (2.22)$$

für Elektronen im Isolator über die Elektronendichte ausgedrückt werden. Dabei ist

$$N_{eff} = \int_0^{+\infty} DOS_{n,org}(E') \exp \left(\frac{-E'}{kT} \right) dE' \quad (2.23)$$

die effektiv besetzbare Zustandsdichte für Elektronen im LUMO. Sie charakterisiert den OHL bei gegebener Temperatur und führt dazu, dass das elektrochemische Potential (Gl. 2.22) unabhängig von der Form der DOS ausgedrückt werden kann.

Aus dem Prinzip der Ladungserhaltung folgt die eindimensionale Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d}{dx}j + \frac{\partial}{\partial t}\rho = 0. \quad (2.24)$$

Somit ist im statischen Gleichgewicht ($\frac{\partial}{\partial t}\rho = 0$) die Stromdichte in der gesamten Diode konstant. Die Stromdichte besteht aus einem Drift- und einem Diffusionsstromdichtenanteil

$$j = e\mu_{org}n_{org}(x)F_{org}(x) + kT\mu_{org}\frac{dn_{org}(x)}{dx}. \quad (2.25)$$

Zusammen mit dem Gauss'schen Gesetz

$$\frac{dF_{org}(x)}{dx} = \frac{e}{\epsilon_{org}\epsilon_0}[N_d(x) - n_{org}(x)] \quad (2.26)$$

ist der Transport durch den Isolator vollständig bestimmt. Die Dotierkonzentration N_d stellt dabei eine positive Hintergrundladung dar, deren Ursprung beliebiger Natur sein kann. Die Verteilung von $N_d(x)$ ist im Folgenden räumlich variabel, wird aber als zeitlich konstant angenommen. Im nächsten Schritt müssen die Bedingungen für die elektrochemischen Potentiale und die Felder in den Elektroden und im OHL durch Anschlussbedingungen miteinander verknüpft werden. Da für die Elektroden analytische Lösungen vorliegen, können die Lösungen, die Übergangsbedingungen und die Randbedingungen in den Elektroden im unendlichen Abstand vom OHL zu neuen Randbedingungen an den Punkten x_0 und x_L zusammengefasst werden.

2.3.2.3 Randbedingungen

Die Randbedingungen für das betrachtete System wurden von Neumann et al. [5] aus der Stetigkeit der dielektrischen Verschiebung und der Stetigkeit des elektrochemischen Potentials abgeleitet. Die dielektrische Verschiebung ist im gesamten Bauteil stetig; dies gilt insbesondere auch für die Grenzflächen. Somit ergeben sich an den Elektroden/Isolator-Grenzflächen die Relationen

$$\epsilon_m^- F_m^-(x_0) = \epsilon_{org} F_{org}(x_0) \quad (2.27a)$$

$$\epsilon_m^+ F_m^+(x_L) = \epsilon_{org} F_{org}(x_L). \quad (2.27b)$$

In Abwesenheit eines Sprungs im Vakuumniveau z.B. durch einen Dipol an den Grenzflächen ist das elektrostatische Potential stetig woraus die Bedingungen

$$E_{F,m}^-(x_0) = E_{F,org}(x_0) \quad (2.28a)$$

$$E_{F,org}(x_L) = E_{F,m}^+(x_L) \quad (2.28b)$$

folgen. Auch das elektrochemische Potential ist an den Grenzflächen stetig. Daraus resultieren die Randbedingungen in Gl. 2.29, die eine feste Relation zwischen elektrischem Feld und Ladungsträgerdichte an den Kontakten herstellen. Dabei gehen sowohl Materialeigenschaften von den Elektroden als auch dem Isolator ein:

$$n(x_0) \approx N_{\text{eff}} \exp \left[-\frac{\Delta_n^-}{kT} - \frac{el_{TF}^- \epsilon_{org} / \epsilon_m^-}{kT} F(x_0) \right] \quad (2.29a)$$

$$n(x_L) \approx N_{\text{eff}} \exp \left[-\frac{\Delta_n^+}{kT} + \frac{el_{TF}^+ \epsilon_{org} / \epsilon_m^+}{kT} F(x_L) \right]. \quad (2.29b)$$

Bei der Ableitung der Randbedingungen in Gl. 2.29 wurde der Term $el_{TF}^\pm j / \sigma^\pm kT$ im Exponenten vernachlässigt, da er für alle praktischen Fälle sehr klein gegen die übrigen Summanden im Exponenten ist. Aus den Gl. 2.29 und dem Zusammenhang $n = N_{\text{eff}} \exp(\Delta_{\text{eff}}/kT)$ können die effektiven Injektionsbarrieren

$$\Delta_{n,\text{eff}}^- \approx \Delta_n^- + el_{TF}^- \epsilon_{org} / \epsilon_m^- F(x_0) \quad (2.30a)$$

$$\Delta_{n,\text{eff}}^+ \approx \Delta_n^+ - el_{TF}^+ \epsilon_{org} / \epsilon_m^+ F(x_L) \quad (2.30b)$$

abgeleitet werden. Sie werden durch die Stärke des elektrischen Feldes an den Elektroden/Isolator-Grenzflächen variiert. Die Änderung der Injektionsbarrierenhöhe ist eine direkte Folge aus dem Ladungstransfer zwischen Isolator und Elektrode. Sie entspricht gerade der Potentialänderung innerhalb der Elektroden. Je nach Vorzeichen des elektrischen Feldes kann es zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung der ursprünglichen Barrierenhöhe kommen.

Somit liegt nun ein selbstkonsistentes Modell zur Beschreibung der Ladungsträgerinjektion und des $-$ transports vor. Damit können sowohl Strom-Spannungs-Charakteristika sowie die örtlichen Verteilungen von elektrischem Feld und der Ladungsträgerdichte bestimmt werden. Dies geschieht, indem sowohl die Eigenschaften der Elektroden als auch die der OHLs berücksichtigt werden.

2.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die für das Verständnis der folgenden Kapitel notwendigen Grundlagen dargelegt. Es wurde auf die Spezifika von organischen Halbleitern eingegangen und wichtige Grundlagen für den Aufbau und die Funktionsweise von organischen Dioden wurden vorgestellt. Weiter wurde auf die Ladungsträgerinjektion und die Bestimmung von Strom-Spannungs-Charakteristika eingegangen und es wurden approximative Ansätze für deren Beschreibung aufgeführt. Im Abschnitt 2.3 wurden verschiedenen Modellansätze zur Beschreibung von OLEDs vorgestellt und schließlich das im Weiteren verwendete selbstkonsistente Drift-Diffusions-Modell nach Neumann et al. [5, 6] in Kap. 2.3.2 abgeleitet. Das Ergebnis sind die Randbedingungen (Gl. 2.29), die eine Feldabhängigkeit der effektiven Injektionsbarrieren und damit der Ladungsträgerdichten an den Grenzflächen ergeben.



3 Numerische Lösungsverfahren für das Drift-Diffusions-Modell

In diesem Kapitel werden zwei Lösungsverfahren für das in Kap. 2.3.2 eingeführte Drift-Diffusions-Modell mit selbstkonsistenten Randbedingungen vorgestellt. Dabei handelt es sich zum einen um das Schießverfahren und zum anderen um die Finite-Elemente-Methode.

Die Beschreibung des Ladungstransports in organischen Halbleitern basiert dabei auf Differentialgleichungen (DGLs). Diese stellen Relationen zwischen gesuchten Funktionen und deren Ableitungen dar. In den Naturwissenschaften sind DGLs Grundlage für die Beschreibung von einer Vielzahl von Prozessen (z.B. Wachstumsprozesse, Zerfallsprozesse und Wellenphänomene) [44]. Die hier verwendete, eindimensionale Drift-Diffusions-Gleichung bildet zusammen mit dem Gauss'schen Gesetz (Gl. 2.3.2) eine gewöhnliche, inhomogene DGL 2. Ordnung. Eine DGL höherer Ordnung kann immer auch in ein System von gekoppelten DGLs 1. Ordnung überführt werden. Allgemeine Lösungsverfahren für DGLs existieren im Wesentlichen für Systeme aus DGLs 1. Ordnung, weshalb von der allgemeinen Form

$$\mathbf{y}'(x) = f(x, \mathbf{y}(x)) \quad (3.1)$$

ausgegangen wird. Der Vektor \mathbf{y}' beinhaltet alle Ableitungen 1. Ordnung und \mathbf{y} die abhängigen Variablen des DGL-Systems. Eine DGL n-ter Ordnung definiert zunächst lediglich eine Lösungsschar. Erst durch die Vorgabe von n Randbedingungen (RB) wird aus dieser eine eindeutige Lösung herausgegriffen. Je nach geforderten RBs wird zwischen Anfangswertproblemen und Randwertproblemen unterschieden. Bei Anfangswertproblemen sind alle abhängigen Variablen an einem Punkt x_0 durch die RB $\mathbf{y}(x_0) = \mathbf{y}_0$ vorgegeben. Bei Randwertproblemen sind sie auf mindestens zwei verschiedene Ränder verteilt. Für Anfangswertprobleme sind sowohl die Existenz einer Lösung durch den Satz von Peano [44] als auch die Eindeutigkeit dieser durch den Satz von Picard-Lindelöf [44] für endliche und stetig differenzierbare Funktionen $f(x, \mathbf{y}(x))$ garantiert. Für Randwertprobleme ist dies nicht der Fall. Für physikalisch sinnvolle RBs existieren allerdings immer eindeutige Lösungen.

Im Idealfall lassen sich die Lösungen geschlossen analytisch darstellen. Dies ist für das in dem Kap. 2 eingeführte Modell nur für wenige Spezialfälle (z.B. undotierter Halbleiter im thermodynamischen Gleichgewicht) möglich. Andere Problemkonstellationen müssen numerisch gelöst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze ge-

wählt: i) Zum einen wurden die DGLs mit Hilfe des Schießverfahrens [45, 46] und numerischer Integration gelöst. Dies wurde in der Programmiersprache FORTRAN implementiert. ii) Zum anderen wurde das kommerzielle Programm COMSOL Multiphysics Version 3.5a¹ eingesetzt, welches die Finite-Elemente-Methode (FEM) zur Lösung von DGLs verwendet. Alle Rechnungen für Dioden im thermodynamischen oder im statischen Gleichgewicht mit den von Neumann et al. [5] eingeführten RBs wurden mit beiden Ansätzen i) und ii) durchgeführt. Die Analyse von Tunnelphänomenen bei der Injektion erfolgte mittels COMSOL und die von frequenzabhängigen Impedanzmessungen ausschließlich mit FORTRAN. Im Folgenden wird auf beide Ansätze genauer eingegangen.

3.1 Lösung mittels Schießverfahren

Eine Möglichkeit zum Lösen von DGLs ist die numerische Integration, wofür die Kenntnis über die Anfangsbedingung, den Funktionswert $y_0 = y(x_0)$ an der Stelle x_0 Voraussetzung ist. Unter Verwendung der durch die Funktion $f(x, y(x))$ gegebenen Steigung $y'(x)$ ist der Funktionswert am Punkt x_N durch

$$y(x_N) = y(x_0) + \int_{x_0}^{x_N} y'(x) dx \quad (3.2)$$

gegeben. Die einfachste Form der numerischen Integration ist das Euler-Verfahren [45]. Ausgehend von dem Funktionswert y_n am Punkt x_n wird so der Funktionswert y_{n+1} an der Stelle $x_{n+1} = x_n + h$ durch einen Integrationsschritt der Schrittweite h zu

$$y_{n+1}(x_{n+1}) = y_n + h \cdot f(x_n, y_n) \quad (3.3)$$

mit $x_{n+1} = x_n + h$ bestimmt. Durch iteratives Fortführen kann so eine Näherung für den Funktionswert y_N am Punkt $x_N = x_L$ bestimmt werden. Bei konstanter Schrittweite über das gesamte betrachtete Intervall mit der Länge L und der Unterteilung in N gleichgroße Schritte beträgt $h = \frac{L}{N}$. Je kleiner h bzw. je größer N ist, umso genauer ist die Näherung durch den Integrationsschritt. Wegen seiner Linearität hat das Euler-Verfahren einen Fehler der Ordnung h^2 . Mehrschrittverfahren höherer Ordnung wie z.B. das Runge-Kutta-Verfahren [47–49] bieten deutlich effizientere Möglichkeiten der numerischen Integration mit höherer Genauigkeit bei gleichem Rechenaufwand. Ihre Überlegenheit beruht auf der Reduzierung der Asymmetrie der Integrationsschritte durch Berücksichtigung von Punkten innerhalb des Intervalls. Beim Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung wird die Information von vier Euler-Schritten kombiniert. Dabei wird $f(x, y)$ an verschiedenen Stellen des betrachteten Intervalls zwischen x_n und x_{n+1} ausgewer-

¹ wird im Folgenden als COMSOL bezeichnet

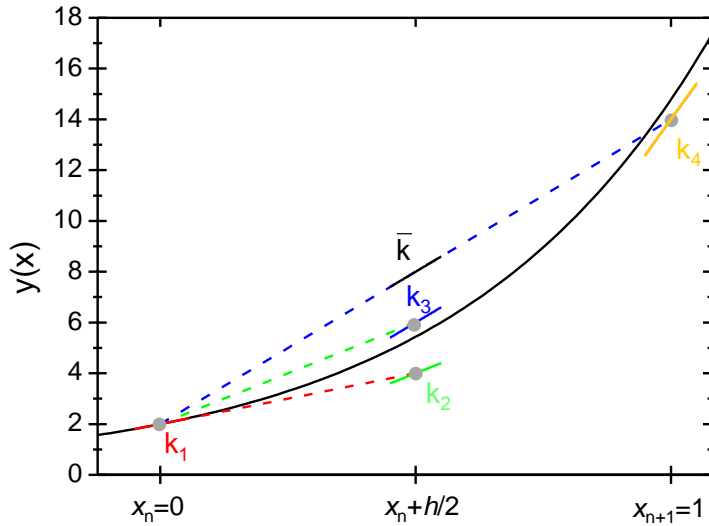


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des klassischen Runge-Kutta-Verfahrens vierter Ordnung am Beispiel der DGL $y' = 2y(x)$ mit der RB $y(x_n) = 2$, $x_n = 0$ und der Schrittweite $h = 1$. Die Funktion $y(x) = 2e^{2x}$ ist als durchgezogene schwarze Linie dargestellt. Die Steigungen k_i sind an den Auswertungspunkten jeweils durch kurze durchgezogene Linien angedeutet. Sie werden jeweils zur Auffindung des Auswertungspunktes von k_{i+1} (gestrichelte Linie) ausgenutzt.

tet. Die resultierenden Steigungen k_1 bis k_4 werden in eine Taylor-Reihen-Entwicklung höherer Ordnung eingesetzt und damit der Funktionswert y_{n+1} bestimmt:

$$k_1 = f(x_n, y_n) \quad (3.4a)$$

$$k_2 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2} k_1\right) \quad (3.4b)$$

$$k_3 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2} k_2\right) \quad (3.4c)$$

$$k_4 = f(x_n + h, y_n + h k_3) \quad (3.4d)$$

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) + O(h^5) \quad (3.4e)$$

Der erste Schritt zur Bestimmung der Steigung k_1 , definiert in Gl. 3.4a, entspricht exakt dem Euler-Verfahren mit Schrittweite $h/2$ bis in die Mitte des Intervalls. Im zweiten Schritt wird k_2 (Gl. 3.4b) bestimmt und die Steigung $f(x_n + h/2, y_n + \frac{k_1}{2})$ wird in der Mitte des Intervalls ausgewertet, wobei als Funktionswert die lineare Näherung für k_1 aus dem ersten Schritt eingesetzt wird. Der dritte Schritt zur Bestimmung von k_3 (Gl. 3.4c) erfolgt analog zu Schritt zwei von der Intervallmitte aus, wobei nun für den Funktionswert die Information aus Schritt zwei genutzt wird. k_4 wird im vierten Schritt (Gl. 3.4d) bestimmt. Dabei wird die Steigung am Punkt x_{n+1} ausgewertet und zur Bestimmung des Funktionswertes die Steigung k_3 verwendet. Der Funktionswert y_{n+1} folgt schließlich aus den Einzelschritten durch einen Euler-Schritt mit gewichteten Steigungen k_1 bis k_4 . Diese Prozedur ist in Abb. 3.1 exemplarisch für die DGL $y' = 2y(x)$ mit dem Anfangswert $y(x_n) = 2$ und der Lösung $y(x) = 2e^{2x}$ für den Schritt von $x_n = 0$ nach $x_{n+1} = 1$ mit $h = 1$ skizziert. Dabei sind k_1 bis k_4 jeweils als durchgezogene Linien am Ort der Auswertung und die Geraden zum Auswertungspunkt des jeweils nächsten Schrittes (gestri-

chelt) in derselben Farbe dargestellt. Der Mittelwert ist mit \bar{k} bezeichnet und stimmt hier zufällig mit k_3 überein. Es ergibt sich $y_{n+1} = 14$, wobei die analytischen Lösung $y_{n+1} = 14,78$ beträgt. Der Fehler des Verfahrens ist von der Ordnung h^5 , sodass eine Verkleinerung der Schrittweite den Fehler des Verfahrens deutlich stärker reduziert als beim Euler-Verfahren. Dies spiegelt sich auch in der Tatsache wieder, dass aus vier aufeinander folgenden Euler-Schritten mit Schrittweite $h = 0,25$ der Funktionswert $y(x_{n+1}) = 10,125$ folgt. Dieser Wert weicht von der analytischen Lösung deutlich stärker ab, als das Ergebnis des Runge-Kutta-Verfahrens bei gleichem Rechenaufwand.

Die direkte Integration ist bei Randwertproblemen im Gegensatz zu Anfangswertproblemen nicht möglich, da kein vollständiger Satz von abhängigen Variablen an einem einzigen Punkt gegeben ist. Die beiden Randpunkte werden im Folgenden mit x_0 und x_N bezeichnet. Damit auch bei einem Randwertproblem eine Integration möglich wird, müssen für die an x_0 nicht vorgegebenen Variablen zusätzliche Startwerte angenommen werden. Durch systematische Variation der an x_0 unbestimmten Variablen erfolgt eine Annäherung an die Lösung, für die auch die RBs am Punkt x_N erfüllt sind. Dieses Vorgehen wird als Schießverfahren (engl.: *Shooting*) [45, 46] bezeichnet.

Das Schießverfahren soll nun auf die in Kap. 2 abgeleiteten stark nichtlinearen RBs (Gl. 2.30) angewandt werden. Die abgeleiteten RBs geben keine festen Werte für die Variablen vor, sondern bilden lediglich eine Relation zwischen dem elektrischen Feld $F(x)$ und der Ladungsträgerdichte $n(x)$ an den Randpunkten x_0 und x_N . Durch die Wahl eines Feldes $F(x_0)$ ist also auch die Ladungsträgerdichte $n(x_0) = n(F(x_0))$ eindeutig bestimmt. Aus der gekoppelten Integration von Ladungsträgerdichte und elektrischem Feld ergeben sich ihre Werte $n(x_N)$ und $F(x_N)$ am Punkt x_N . Das aus der Dichte $n(x_N)$ am Punkt x_N über die RB folgende Feld beträgt $F^*(n(x_N))$. Bei richtig gewählten Startwerten am Punkt x_0 stimmt $F^*(n(x_N))$ mit dem Feld $F(x_N)$, das aus der Integration des Feldes folgt, überein. Zum Auffinden des Startwerts muss also $\Delta F = F(x_N) - F^*(n(x_N))$ durch Variation von $n(x_0)$ minimiert werden. Dieses Vorgehen ist in Abb. 3.2 schematisch anhand des elektrischen Feldes dargestellt.

Kurve 1 ist eine divergente Lösung für das elektrische Feld $F(x)$. Kurven 2 und 3 stellen endliche Lösungen dar. Dabei erfüllt Kurve 3 die RB besser, weil eine kleinere Differenz ΔF_i zwischen Variablenwert $F_i(x_N)$ und dem aus der Dichte folgenden Feld $F_i^*(n(x_N))$ besteht. Ziel ist es, einen Startwert zu finden, der ein $|\Delta F_i| < \delta$ zur Folge hat. δ ist ein fester Parameter, der für die Qualität der Erfüllung der RB steht und hier zu $10^{-15} \cdot F_0$ mit dem Normierungsfaktor des elektrischen Feldes F_0 (s. Normierungen in Fortran-Rechnungen im Anhang) gewählt wurde.

Zur Lösung des hier vorliegenden Problems müssen die Integrationsschritte für die beiden abhängigen Variablen Feld und Dichte jeweils parallel erfolgen, damit die Werte des gekoppelten Systems bestimmt werden können. Um den Einfluss von Rundungsfehlern zu reduzieren, wurden die Rechnungen mit normierten Größen (s. Anhang) durchgeführt.

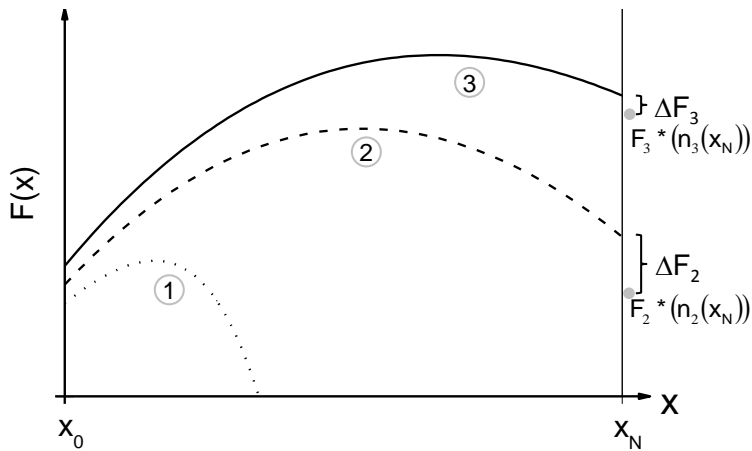


Abbildung 3.2: Visualisierung der Idee des Schießverfahrens durch die Darstellung von drei möglichen Lösungen des elektrischen Feldes für verschiedene Anfangswerte $F(x_0)$: Kurve 1 divergiert und besitzt damit am Punkt x_N keinen endlichen Wert. Für die Kurven 2 und 3 existieren endliche Lösungen am Punkt x_N . Aus der entsprechenden Lösung der parallel integrierten Dichte wird das über die RB korrespondierende Feld $F^*(n(x_N))$ bestimmt und mit Feld $F(x_N)$ verglichen. Der Startwert ist umso besser, je kleiner der Absolutwert der Differenz $\Delta F = F(x_N) - F^*(n(x_N))$ ist.

Das Lösungsschema für die Bestimmung der statischen (dc) und der frequenzabhängigen (ac) Gleichungen ist in Abb. 3.3 dargestellt. Eingangsgrößen sind die Materialparameter sowie die zu betrachtende Stromdichte. Es werden ein Startwert für das Feld $F_{dc}(x_0)$ gesucht, die dazugehörige Dichte $n_{dc}(F_{dc}(x_0))$ bestimmt und die DGLs integriert. Das so ermittelte Feld $F_{dc}(x_N)$ wird mit dem Feld $F_{dc}^*(x_N)$ verglichen welches aus der Ladungsträgerdichte $n_{dc}(x_N)$ über die RB folgt. Ist die Differenz $\Delta F_{dc} = F_{dc}(x_N) - F_{dc}^*(n(x_N))$ größer als der Parameter δ , so wird $F_{dc}(x_0)$ erneut verändert. Dabei wird mit großen Schritten (meist in der Größenordnung des normierten Feldes F_0 (Gl. 9.1)) in positive und negative Richtung angefangen und die Schrittweite verkleinert, wenn der zuvor gewählt Wert den kleineren Fehler hatte. Ist ΔF kleiner als δ , so wird die Lösung akzeptiert. Da die frequenzabhängigen RBs von der statischen Lösung abhängen, fließt diese zusätzlich in das Lösungsschema für die frequenzabhängige DGL mit ein. Ansonsten erfolgt die Lösung analog zum statischen Fall. Die Lösungen bestehen jeweils aus den Feld- und Dichteprofilen, die die komplette Information über das System enthalten. Aus ihnen können alle anderen gewünschten Größen des Systems z.B. Spannung, Stromkomponenten und Impedanz bestimmt werden.

An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, dass es sich bei dem Lösungsalgorithmus um ein asymmetrisches Verfahren handelt. Sowohl die Integrationsschritte mit dem Runge-Kutta-Verfahren, als auch das Schießverfahren sind nicht symmetrisch. Das Schießverfahren sorgt dafür, dass die eine Randbedingung am Anfangspunkt x_0 exakt erfüllt ist und die andere am Endpunkt x_N nur bis auf eine Differenz δ . Besonders kritisch sind dann Konstellationen, in denen hohe Dichtegradienten an den Rändern auftreten, wie z.B. bei hohen Dotierungen. Durch die Nichtlinearität der Randbedingungen im statischen Fall kann es hier dazu kommen, dass keine Lösung gefunden werden kann.

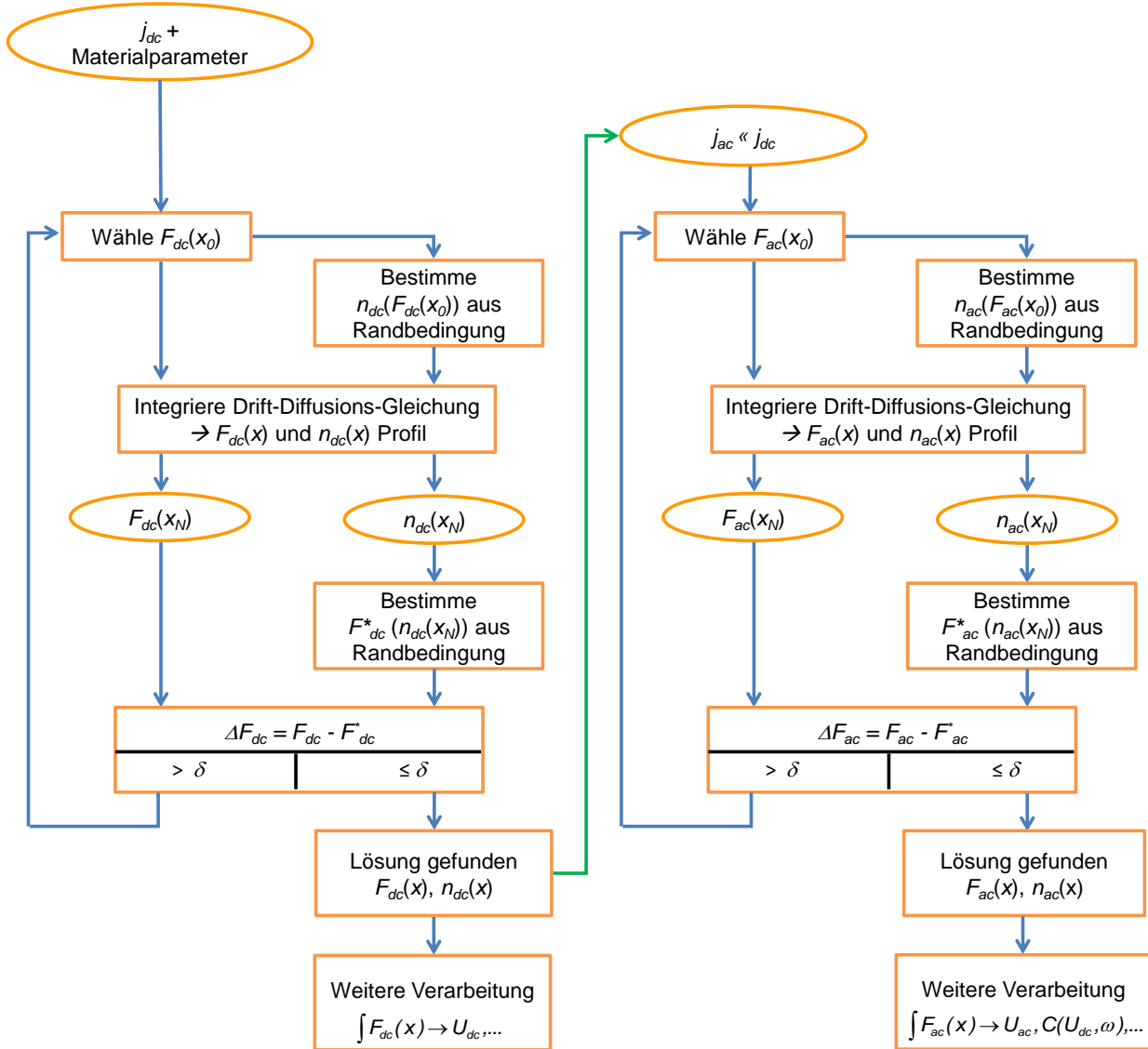


Abbildung 3.3: Schematische Vorgehensweise bei der Lösung der gekoppelten Randwert DGL mittels des Schießverfahrens. Die Lösung des statischen Problems ist Eingangsparameter für die frequenzabhängige Lösung.

3.2 Lösung mittels Finite-Elemente-Methode

Eine weitere Möglichkeit zur numerischen Lösung von Differentialgleichungen ist die Finite-Elemente-Methode (FEM) [50]. Sie wurde ursprünglich für strukturmechanische Anwendungen entwickelt. Heute wird sie in einem breiten Anwendungsbereich zur Lösung verschiedenster Problemstellungen angewendet. Bei der FEM wird das betrachtete Gebiet in endliche (finite) Elemente zerlegt. Der Funktionsverlauf innerhalb der Elemente wird durch Ansatzfunktionen interpoliert. Dies können konstante, lineare, quadratische oder beliebige andere Funktionen sein. Die Ansatzfunktionen sind jeweils nur innerhalb weniger Elemente ungleich null. Durch Einsetzen der Ansatzfunktionen in die DGLs wird die schwach besetzte, quadratische Gesamtsteifigkeitsmatrix A erzeugt. Die Dimensionalität von A und damit auch gleichzeitig die Anzahl der Freiheitsgrade des zu lösenden Gleichungssystems ergibt sich aus dem Produkt von der Elementanzahl und der Anzahl an freien Variablen. Beim Drift-Diffusions-Modell liegen mit dem elektrischen Feld bzw. dem Potential und der Ladungsträgerdichte zwei freie Variablen vor. Das zu lösende Gleichungssystem

$$A \cdot \mathbf{u} = \mathbf{b} \quad (3.5)$$

wird durch die Gesamtsteifigkeitsmatrix A , den Vektor der globalen Verschiebungen \mathbf{u} und den Vektor der Kräfte \mathbf{b} bestimmt. Dabei ist \mathbf{u} durch die Funktionswerte und die Dirichlet-RBs und \mathbf{b} durch Neumann-RBs gegeben.

Zur Lösung des linearen Gleichungssystems in COMSOL wurde der direkte Löser UMFPACK eingesetzt, der sich der LU-Faktorisierung bedient. Dabei wird die Matrix A in ein Produkt von einer unteren (L) und einer oberen (U) Dreiecksmatrix zerlegt und damit die anschließende Lösung vereinfacht. Der relative Fehler err für einen Variablenvektor \tilde{u} ist definiert als $err = \frac{|u - \tilde{u}|}{|u|}$. Dabei ist $|u|$ die Norm von u . Mit der LU-Faktorisierung $L \cdot U = M$ und der vorgegebenen relativen Toleranz tol lässt sich der Fehler zu

$$err \cdot |M^{-1} \cdot (b - A \cdot \tilde{u})| < tol \cdot |M^{-1} \cdot b| \quad (3.6)$$

abschätzen[51, 52]. Die relative Toleranz err wurde im Bereich zwischen 10^{-6} und 10^{-10} gewählt. Für die Implementierung des Drift-Diffusions-Modells in COMSOL 3.5 wurde das Poisson-Gleichungs-Modul mit dem Potential als Variable und das Konvektions- und Diffusions-Modul in konservativer Form mit der Ladungsträgerdichte als Variable verwendet. Die Felder wurden in Form von Neumann-Randbedingungen im Poisson-Gleichungsmodul und im Konvektions- und Diffusionsmodul die Stromdichte vorgegeben. Der Vorteil bei der Lösung mittels FEM liegt in der Symmetrie des Lösungsverfahrens, weil im Gegensatz zum Schießverfahren keine Asymmetrie durch bevorzugte Behandlung einer der RBs in der Lösung erzeugt wird. Die Verwendung

des Potentials an Stelle des Feldes als Variable führt dazu, dass sich die Ordnung der zu lösenden DGL um eins erhöht. Trotzdem gelang es, sogar zusätzliche Tunneleffekte in Form einer Reaktionsrate in die Stromdichtegleichung einzuführen und zu lösen.

3.3 Einflussgrößen auf die Lösbarkeit

Wichtige Einflussfaktoren auf die Lösbarkeit und für die Genauigkeit der numerischen Lösung sind die Netzdichte ($1/h$ bei konstanter Schrittweite), die Verteilung der Netzknoten über das betrachtete Gebiet, die Qualität der Startwerte sowie die verwendete Lösungsmethode selbst. Dabei besteht stets das Bestreben, eine hohe Genauigkeit bei gleichzeitig kurzer Rechenzeit zu erzielen.

Die Wahl der Startwerte ist schon insofern wichtig, als dass sie Voraussetzung dafür ist, dass überhaupt eine Lösung gefunden werden kann. Als Startwerte wurden deshalb die analytischen Lösungen von undotierten Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht eingesetzt. Die davon abweichenden Parameter wurden nacheinander angepasst, um zu dem gewünschten Parametersatz zu gelangen. So wurden gute Startwerte für das eigentliche Problem gewonnen.

Auch die Erstellung des Netzes ist ein sensibler Punkt. Ausgehend von geringen Netzdichten führt eine höhere Netzdichte prinzipiell zu größerer Rechengenauigkeit. Limitiert wird dieser Trend dadurch, dass auch die Summation von Rundungsfehlern bei sehr hohen Netzdichten zu nennenswerten Fehlern führen kann [53, 54].

In COMSOL wurde das Netz über die freien Netzgenerierungsparameter in Form von maximalen Elementgrößen auf dem Gebiet des organischen Halbleiters (≤ 1 nm) und an den Randpunkten (≤ 1 Å) vorgegeben. Diese wurden meist so gewählt, dass die Elementgröße am Rand weniger als 1/10 von der in der Mitte des Gebiets betrug, um den größeren Gradienten am Rand Rechnung zu tragen. Besonders wichtig ist eine hohe Netzdichte bei großen Stromdichten, da hier starke Gradienten in der Ladungsträgerdichte am ejizierenden Kontakt auftreten. Auch hohe Dotierkonzentrationen führen zur Notwendigkeit höherer Netzdichten auf Grund der auftretenden Gradienten in den Ladungsträgerdichten. Bei zu kleinen Netzdichten treten Oszillationen in den Ladungsträgerdichten auf. Dies wird dann als eindeutiger Hinweis auf eine zu kleine Elementanzahl gewertet und die Knotendichte erhöht. Für eine Knotenzahl zwischen 1000 und 10000 Punkten hat sich in COMSOL eine ausreichende Genauigkeit bei vertretbarem Rechenaufwand ergeben.

In den auf Fortran basierenden Rechnungen, wurden die Stützstellen für die Integration durch eine sinusförmige Verteilung der Punkte vorgegeben. Der Punkt x_n ist durch

$$x_n = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin \left(\pi \frac{n}{N} - \frac{\pi}{2} \right) \quad (3.7)$$

definiert, wobei $0 \leq n \leq N$ ist. Somit ist gewährleistet, dass die Netzdichte am Rand stets größer als in der Mitte ist. Weiter hat eine Vergrößerung von N eine überproportionale Reduktion der Schrittweiten am Rand zur Folge. Für $N = 1000$ ist der Netzabstand am Rand etwa drei Größenordnungen kleiner als in der Mitte des organischen Halbleiters. Für die meisten Rechnungen hat sich ein N zwischen 1000 und 2000 als praktikable Größe herausgestellt.

Zusätzlich zu den in Kap. 3.1 und 3.2 aufgeführten Kriterien für die Akzeptanz einer Lösung wurde bei allen Rechnungen überprüft, ob die Resultate stetige j - U - bzw. C - U -Kennlinien ergeben. Außerdem wurden Vergleiche mit analytischen Näherungen und Betrachtungen von Grenzfällen vorgenommen, um die Richtigkeit der numerischen Ergebnisse zu überprüfen.

3.4 Zusammenfassung

Es wurden in diesem Kapitel zwei mögliche Lösungsverfahren für das im Kap. 2.3.2 vorgestellte Modell abgeleitet: Beim Schießverfahren wird durch iterative Integration der Differentialgleichungen mittels Runge-Kutta-Verfahren und Variation der Startwerte eine Lösung für das Randwertproblem gesucht. Die Lösung mittels Schießverfahren wurde in Fortran implementiert. Außerdem wurde das Modell in das kommerzielle Programm COMSOL implementiert, das auf der Finite-Elemente-Methode basiert. Damit stehen nun zwei unabhängige Werkzeuge zur Modellierung von OLEDs zur Verfügung.



4 MIM-Dioden Systeme im statischen Gleichgewicht

In diesem Kapitel wird das in Kap. 2.3.2 aufgestellte, selbstkonsistente Modell auf MIM-Dioden angewandt. Es wird der unipolare Elektronentransport in MIM-Dioden zuerst im thermodynamischen Gleichgewicht ($j = 0$) und anschließend im statischen Gleichgewicht ($j \neq 0$) betrachtet. Dies geschieht jeweils für Systeme mit intrinsischem und dotiertem Halbleiter. Somit kann der Einfluss einer Dotierung des OHLs untersucht werden. Anschließend wird eine Modellerweiterung um Einzelteilcheneffekte diskutiert.

4.1 Dioden im thermodynamischen Gleichgewicht

4.1.1 Dioden mit intrinsischem Halbleiter

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das elektrochemische Potential $E_F(x)$ konstant, sodass nach Gl. 2.15 die Stromdichte j verschwindet. Die Drift-Diffusions-Gleichung ist in diesem Fall integrierbar, wenn keine Dotierung ($N_d = 0$) vorliegt. Die analytische Lösung für das elektrische Feld lautet dann

$$F(x) = \frac{2kT}{e} \Lambda \tan(\Lambda(x + L/2) + \lambda) \quad (4.1)$$

mit den Integrationskonstanten Λ und λ , die durch die Randbedingungen bestimmt werden. Für symmetrische Barrieren verschwindet λ aus Symmetriegründen. In Abb. 4.1 sind die elektrischen Feld- und Ladungsträgerdichteverteilungen für einen intrinsischen OHL ($N_d = 0$) mit einer Schichtdicke von $L = 100$ nm zwischen zwei Ca-Elektroden mit verschiedenen Injektionsbarrierenhöhen gezeigt. Weitere, im Folgenden verwendete Parameter sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Durch Vergleich der Verteilungen aus Abb. 4.1 mit den entsprechenden von Neumann et al. [5] konnte die Korrektheit der Ergebnisse überprüft werden. Zusätzlich sind in Abb. 4.1 (a) die Ladungsträgerdichten für Anreicherungskontakte, wie sie aus Gl. 9.3 mit $n(x) = N_{\text{eff}} e^{-\frac{e\Phi_A(x)}{kT}}$ für einen Kontakt bei $x = 0$ folgen, eingezeichnet. Da beim idealen Anreicherungskontakt der OHL unendlich ausgedehnt ist, kommt es hier durch die endliche Ausdehnung des OHLs zu mit dem Abstand vom Kontakt steigenden Abweichungen. Diese sind für kleine Injektionsbarrieren besonders groß, da hier die Rückkopplung vom Kontakt bei $x = L$ am größten ist.

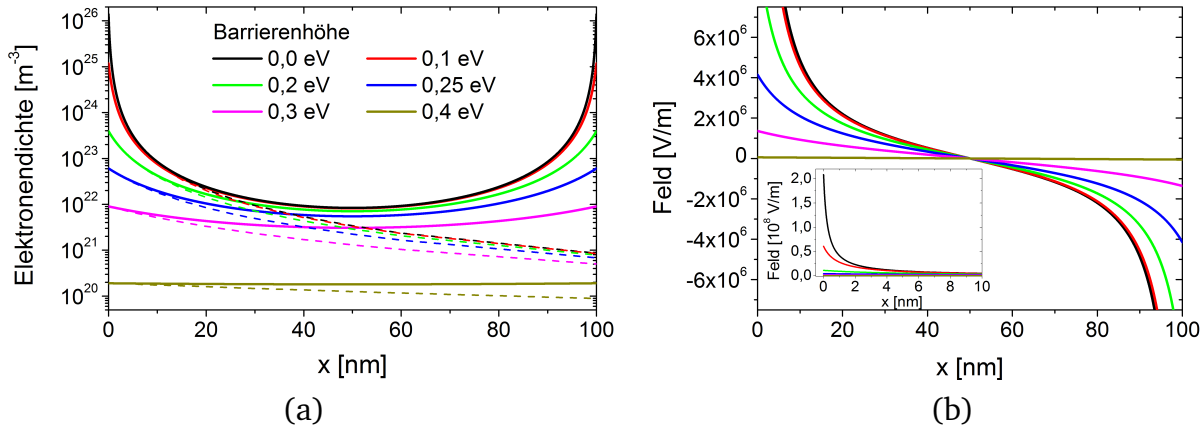


Abbildung 4.1: Ladungsträgerdichteprofile (a) und Verläufe der elektrischen Felder (b) im OHL einer unipolaren MIM-Diode mit intrinsischem OHL zwischen Ca-Elektroden für Barrierenhöhen zwischen 0 und 0,4 eV im thermodynamischen Gleichgewicht ($j = 0$). Dabei gilt die Legende aus (a) auch für Abbildung (b). Die Ladungsträgerdichten für einen Anreicherungskontakt bei $x = 0$ sind für die entsprechenden Barrierenhöhen jeweils in entsprechender Farbe gestrichelt in (a) eingezeichnet. Im Einsatz von (b) sind die Felder am linken Kontakt bis zum maximalen Wert dargestellt.

In Kontakt mit den Elektroden diffundieren solange Elektronen aus beiden Elektroden in den intrinsisch ladungsträgerfreien OHL, bis sich Drift- und Diffusionsströme überall gegenseitig kompensieren. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass in der unipolaren Näherung die intrinsische Ladungsträgerdichte $n_i = 0$ ist. Dies entspricht einer unendlich großen Bandlücke bzw. einem unendlich weit entfernten Fermi-Niveau vom LUMO. Die unipolare Näherung ist wegen der großen Energielücken und der geringen Schichtdicke möglich. Das sich ausbildende Feld im OHL wirkt der Injektion durch Diffusion entgegen. Es bilden sich sowohl im OHL als auch in den Elektroden durch Ladungsübertrag Raumladungszonen aus. Die Existenz von Raumladung soll hier im weiteren Sinne als Vorhandensein von Nettoladung aufgefasst werden, die auch beweglich sein kann. Die Feldverteilung in Elektrode und OHL für die barrierefreie Diode ist in Abb. 4.2(a) in der Nähe des linken Kontakts gezeigt. Das elektrische Feld im Metall fällt nach Gl. 2.18 exponentiell über eine Distanz von l_{TF} ab. Im OHL dagegen ist der steile Teil des Feldabfalls selbst für die extrem hohe Ladungsträgerdichte eines barrierefreien Kontakts zumindest über einige Nanometer ausgedehnt. Die Diskontinuität des Feldes an der Grenzfläche beruht auf dem

μ_{org}	ϵ_{org}	N_{eff}	L	T
$10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$	3	10^{27} m^{-3}	100 nm	300 K

Tabelle 4.1: Liste der verwendeten Parameter.

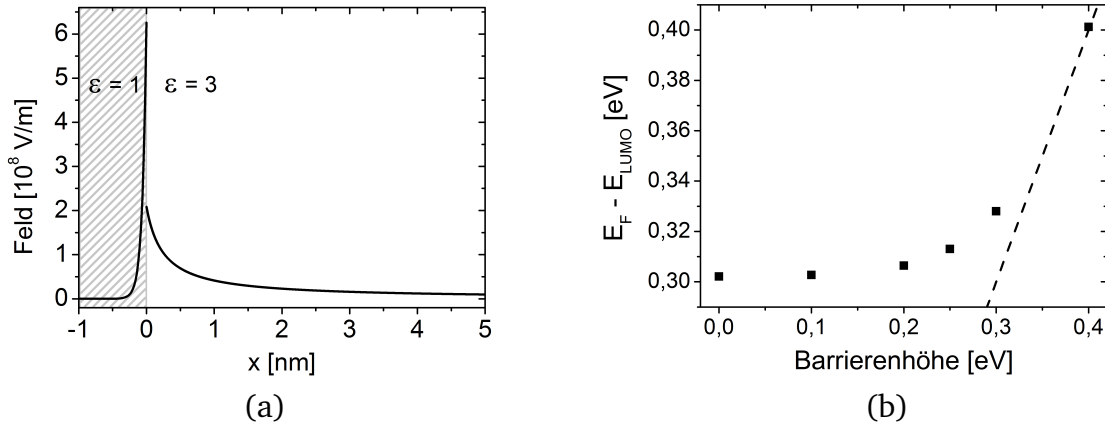


Abbildung 4.2: Feldprofil im OHL und in der Ca-Elektrode eines barrierefreien Bauteils (a). Die Abstände zwischen Fermi-Niveau und LUMO in der Diodenmitte $E_F(L/2) - E_{\text{LUMO}}(L/2)$ sind für symmetrische, undotierte Dioden mit Schichtdicken von 100 nm in Abhängigkeit der Barrierenhöhen Δ in (b) als Quadrate aufgetragen. Weiter ist dort gestrichelt der Abstand, der direkt am Kontakt ohne Barrierenerniedrigung auftreten würde, dargestellt.

Sprung in der dielektrischen Konstante zwischen Metall ($\epsilon_m = 1$) und OHL ($\epsilon_{\text{org}} = 3$). Wegen der Stetigkeit der dielektrischen Verschiebung am Kontakt $\epsilon_m F_m(0) = \epsilon_{\text{org}} F_{\text{org}}(0)$ ist das Feld in der Elektrode dreimal so hoch wie das im OHL. Weil mit Gl. 2.18 und dem Feld im OHL am Kontakt ($F_{\text{org}}(x = 0$ bzw. $L)$) auch das Feld in der Elektrode bekannt ist, wird im Folgenden nur noch das Feld im OHL dargestellt. Für die Berechnung der externen Spannung sind allerdings immer die Potentialabfälle in den Elektroden mit zu berücksichtigen. So beträgt die Spannung, die über die Diode abfällt

$$U = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) dx. \quad (4.2)$$

Bei asymmetrischen Dioden mit unterschiedlichen Barrierenhöhen muss zusätzlich die Built-in-Spannung $eU_{bi} = \Delta^- - \Delta^+$ zum Feldintegral addiert werden, sodass die Spannung gleichzeitig mit der Stromdichte verschwindet.

Mit steigender Barrierenhöhe sinkt die Elektronendichte an den Kontakten, sodass die diffusionsgetriebene Injektion abgeschwächt wird und geringere Felder zur Kompensation der Diffusion ausreichen. Das Profil der Ladungsträgerdichte für eine Barriere von 0,4 eV ist wegen der beschränkten Bauteilabmessungen nahezu konstant. Dies erklärt sich durch Betrachtung der Debye-Länge λ_D , die in einem Anreicherungskontakt näherungsweise der Längenskala für den Abfall der Ladungsträgerdichte entspricht (s. Kap 2.2.3.1 und Anhang 9.2). Dafür wird die Ladungsträgerdichte am Kontakt in die Debye-Länge eingesetzt. Für $\Delta = 0,4$ eV ergeben sich fast 150 nm was deutlich mehr als die Bauteilabmessung von $L = 100$ nm ist. In einer Diode mit größerer Schichtdicke fällt die Ladungsträgerdichte auf einen niedrigeren Wert ab als in einer

dünnere Diode. In der unipolaren Betrachtung kommen alle Ladungsträger im OHL aus den Elektroden. Für eine feste Schichtdicke L ist somit die Lage des Fermi-Niveaus in der Mitte der Diode nur von den Barrierenhöhen abhängig.

Für die symmetrischen, undotierten Dioden, die bereits in Abb. 4.1 diskutiert wurden, ist der Abstand zwischen Fermi-Niveau und LUMO in der Diodenmitte $E_F(L/2) - E_{LUMO}(L/2)$ in Abhängigkeit der Barrierenhöhen Δ in Abb. 4.2(b) aufgetragen. Zusätzlich ist die Barrierenhöhe als gestrichelte Linie dargestellt. Sie entspricht dem Abstand zwischen E_F und E_{LUMO} , der direkt am Kontakt ohne Barrierenerniedrigung auftreten würde. Für die verwendete Schichtdicke von 100 nm sättigt der Abstand zwischen LUMO und Fermi-Niveau für kleine Barrieren bei einem endlichen Wert von 0,302 eV. Dies liegt an der Rückkopplung zwischen den beiden Elektroden und der endlichen Schichtdicke. Die mit kleiner werdender Injektionsbarriere größere Ladungsträgerdichte fällt auf kürzeren Distanzen ab und die resultierende Potentialänderung nimmt ab. Mit zunehmender Barrierenhöhe verringern sich der Potentialabfall innerhalb der Diode und die Barrierenerniedrigung, sodass für $\Delta = 0,4$ eV der Abstand zwischen Fermi-Niveau und LUMO in der Mitte des OHLs nahezu mit der Barrierenhöhe Δ übereinstimmt.

Zu erwähnen ist noch, dass es für intrinsische OHLs zu einer Barrierenerhöhung ($\Delta_{eff} > \Delta$) und damit zur Verringerung der Ladungsträgerdichte kommt. Dies ist in Abb. 4.1(a) für $\Delta = 0$ direkt zu sehen, da die Ladungsträgerdichte an den Kontakten mit $1,26 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$ fast eine Größenordnung unter der effektiven Zustandsdichte ($N_{eff} = 10^{27} \text{ m}^{-3}$) liegt, welche die Ladungsträgerdichte am Kontakt für $\Delta_{eff} = 0$ darstellt. Da die Änderung der effektiven Injektionsbarriere aber proportional zum Feld ist, sinkt der Einfluss für steigende Barrierenhöhen.

4.1.2 Dioden mit homogen dotiertem Halbleiter

Die Ladungstransferdotierung von OHLs ist eine übliche Methode, um die Leitfähigkeit oder die Injektion zu verbessern [55–57]. Die Dotierung wird durch eine positive Hintergrundladung der Dichte N_d modelliert, welche auf Grund der Ladungsneutralität durch bewegliche Ladungsträger kompensiert wird. Dadurch wird der Abstand des Fermi-Niveaus vom LUMO von $-\infty$ zu einem endlichen Wert hin verschoben. Es wird eine unveränderte Beweglichkeit im OHL angenommen, sodass die Leitfähigkeit nur durch eine Änderung der freien Ladungsträgerdichte zustande kommt. Der Haupteffekt durch die Dotierung ist so, dass die minimale Ladungsträgerdichte und damit auch die Leitfähigkeit im Bauteil erhöht werden. Wie im intrinsischen Fall führt auch eine Dotierung einer barrierefreien Diode zu einer negativen Raumladung. Dies liegt daran, dass vor dem Kontakt der Materialien das Fermi-Niveau im OHL unterhalb des Fermi-Niveaus im Metall liegt. Es werden so über den Kontakt mehr Elektronen injiziert als durch die Dotierung positiv geladene Donatoren vorhanden sind (s. Abb. 4.3(a)). Die negativen Feldgradienten an den Kontakten steigen mit der Dotierkonzentration N_d an. Es liegt also weiterhin ein Anreicherungskontakt vor. So stimmen die Verläufe von $n(x)$ mit der Ladungsträgerdichte

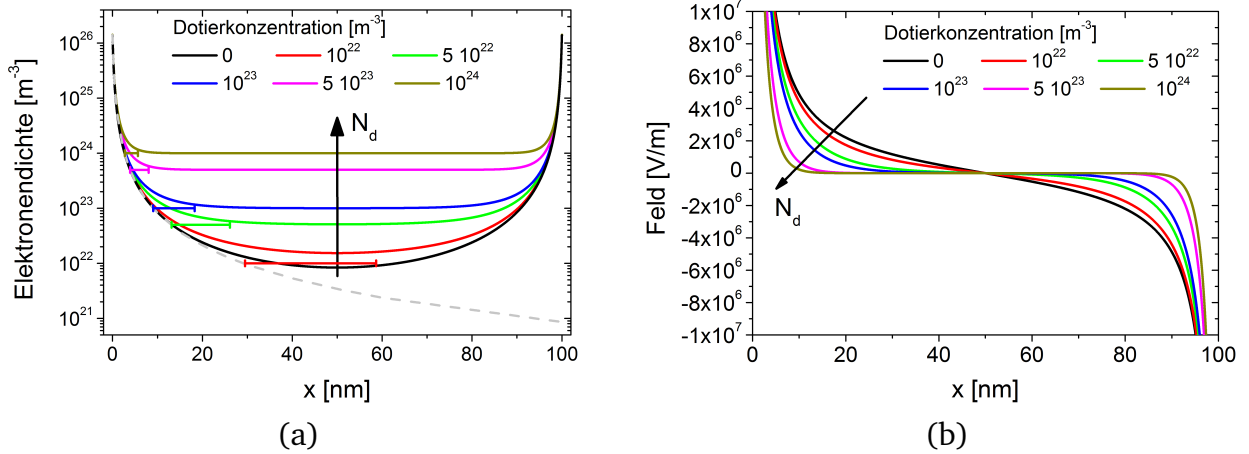


Abbildung 4.3: Verteilungen der Ladungsträgerdichte (a) und des elektrischen Feldes (b) im OHL für eine barrierefreie MIM-Diode mit Dotierkonzentrationen zwischen 10^{22} m^{-3} und 10^{24} m^{-3} sowie für einen intrinsischen OHL. Zusätzlich sind in (a) die Ladungsträgerdichten $n_A(x)$ eines barrierefreien Anreicherungskontaktes bei $x = 0$ dargestellt. Die Ladungsträgerdichten der dotierten Dioden erreichen im Abstand der Debye-Länge von $n_A(x) = N_d$ die Größenordnung der Dotierung $n \approx N_d$. Für die kleinste Dotierung gilt dies nicht, da durch die Rückkopplung von der rechten Elektrode überall $n(x) > N_d$ ist. Die Debye-Längen sind für alle N_d mit entsprechenden Farben auf Höhe der Dotierkonzentrationen eingezeichnet.

eines Anreicherungskontaktes $n_A(x)$ (gestrichelt, s. Kap. 9.2) bei $x = 0$ für kleine x überein. Für große Dotierkonzentrationen, deren entsprechende Debye-Länge λ_D sehr viel kleiner als die Schichtdicke des OHLs ist, verschwindet die Ladungsdichte in der Bauteilmitte und es gilt dort $n(x) \approx N_d$. Dies gilt hier für alle $N_d > 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Für $N_d = 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ist im gesamten OHL $n(x) > N_d$. Der Übergang zwischen dem Verlauf entsprechend $n_A(x)$ und der konstanten Dichte entsprechend der Dotierkonzentration erfolgt auf der Skala der Debye-Länge. Die Debye-Längen für die verschiedenen N_d sind in entsprechenden Farben auf Höhe von N_d vom Punkt $n_A(x) = N_d$ aus in Abb. 4.3(a) eingezeichnet.

Die Situation ändert sich, wenn eine größere Injektionsbarriere z.B. $\Delta = 0,4 \text{ eV}$ betrachtet wird. Dann handelt es sich bei den Kontakten um Verarmungskontakte. Wie in Abb. 4.4 sichtbar, ändern sowohl die Ladungsdichten $\rho(x) = N_d - n(x)$ als auch die elektrischen Felder durch die Dotierung das Vorzeichen. Dies ist der Fall, wenn vor dem Kontakt zwischen Elektroden und OHL das Fermi-Niveau im Volumen des OHLs durch die Dotierung oberhalb des Fermi-Niveaus in den Elektroden liegt. Ein Teil der durch die Dotierung eingebrachten Kompensationsladungsträger fließt so nach der Kontaktierung in die Elektroden ab. Es bleibt eine positive Raumladung durch unkompenzierte Donatoren zurück. So entstehen Verarmungszonen, in denen die Dichte der festen Hintergrundladung groß gegen jene der freien Elektronen ist. Das dabei aufgebaute elektrische Feld verhindert nun das weitere Hinausdiffundieren von Elektronen in die Elektroden, sodass der Nettostrom unterdrückt wird. Mit der Dotierkonzentration steigt das elektrische Feld an den Kontakten und die Weite der Verarmungszone w_{RLZ} (s. Gl. 4.7) wird verringert.

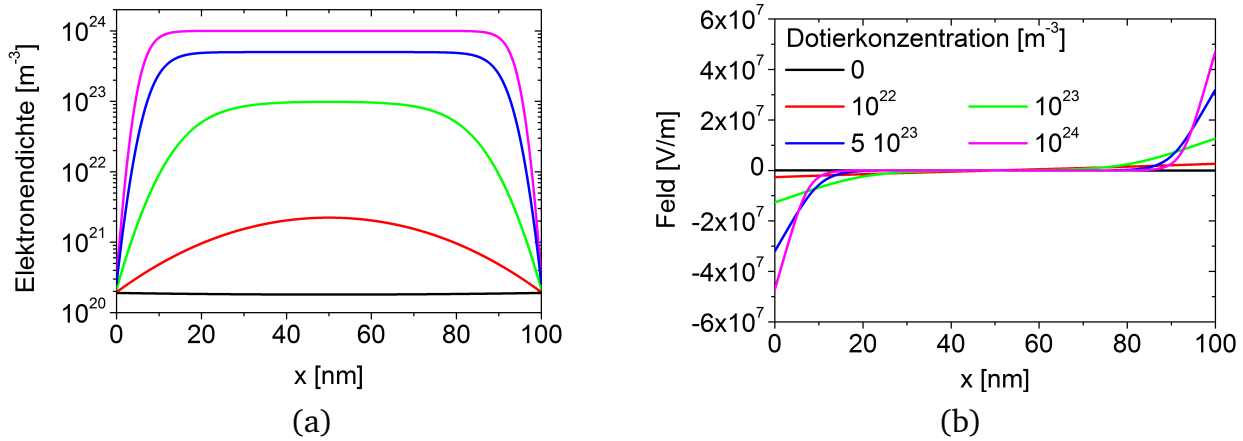


Abbildung 4.4: Verteilungen der Ladungsträgerdichten $n(x)$ (a) und der elektrischen Felder $F(x)$ (b) für eine MIM-Diode mit symmetrischen Injektionsbarrieren von $\Delta = 0,4$ eV und Dotierkonzentrationen zwischen 10^{22} m^{-3} und 10^{24} m^{-3} sowie für einen intrinsischen OHL. Dabei gilt die Legende aus (b) auch für Abbildung (a). Die Weiten der Raumladungszonen nehmen mit steigender Dotierung ab und der Gradient des Feldes wird größer. Entspricht die Ladungsträgerdichte der Dotierkonzentration, so sind die Dotieratome kompensiert und der OHL ist neutral.

Dadurch, dass das elektrische Feld am linken Kontakt negativ und am rechten positiv wird, setzt nach Gl. 2.29 eine Reduzierung der effektiven Barrierenhöhe Δ_{eff} ein. Eine Erhöhung der Dotierkonzentration erzeugt also eine Vergrößerung des Feldes am Kontakt und damit eine stärkere Barrierenerniedrigung. Dies führt zu einer verstärkten Injektion von Elektronen.

Um den Effekt der Dotierung auf Δ_{eff} abzuschätzen, soll das elektrische Feld am Kontakt in der Näherung einer vollständig verarmten Raumladungszone mit abruptem Übergang in den neutralen Bereich bestimmt werden. Die Weite der Raumladungszone

$$w_{RLZ} = \sqrt{\frac{2\epsilon_{org}\epsilon_0 U_{Ko}}{eN_d}} \quad (4.3)$$

ergibt sich aus der Kontaktspannung U_{Ko} und der Steigung des elektrischen Feldes $\frac{dF(x)}{dx} = \frac{e}{\epsilon_{org}\epsilon_0} N_d$. Die Kontaktspannung, die durch die Dotierkonzentration und die Barrierenhöhe bestimmt ist, beträgt

$$eU_{Ko} = \Delta - (E_{F,org} - E_{LUMO}) = \Delta + kT \ln \left(\frac{N_d}{N_{\text{eff}}} \right). \quad (4.4)$$

Das Feld am Kontakt ist betragsmäßig maximal und fällt innerhalb von w_{RLZ} linear auf null ab. Mit dem daraus resultierenden Feld $F(x=0)$ kann nun die Barrierenerniedrigung $\Delta - \Delta_{\text{eff}}$ in Folge der Dotierung durch Gl. 4.5 bestimmt werden.

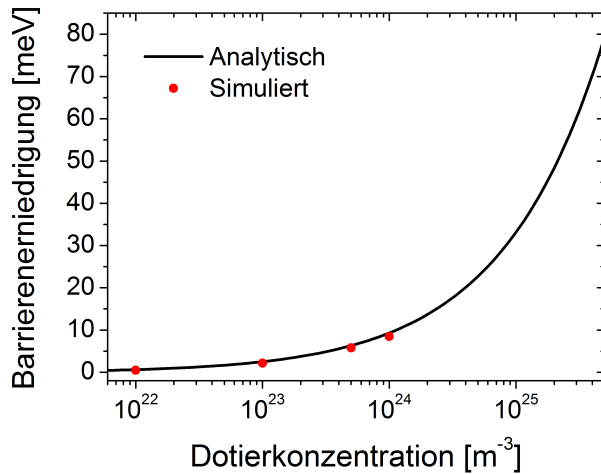


Abbildung 4.5: Darstellung der Barrierenerniedrigung in Abhängigkeit der Dotierkonzentration für eine Barrierenhöhe von $\Delta = 0,4$ eV aus Simulation (Punkte) und der analytischen Näherung aus Gl. 4.5 (Linie).

$$\Delta - \Delta_{\text{eff}} = e l_{TF} \frac{\epsilon_{\text{org}}}{\epsilon_m} \sqrt{\frac{2N_d \left(\Delta + kT \ln \left(\frac{N_d}{N_{\text{eff}}} \right) \right)}{\epsilon \epsilon_0}}. \quad (4.5)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abhängigkeit der Dotierkonzentration für eine Barriere von 0,4 eV in Abb. 4.5 dargestellt. Die größte in Abb. 4.4 betrachtete Dotierkonzentration hat im thermodynamischen Gleichgewicht eine Änderung der effektiven Barrierenhöhe um weniger als 10 meV zur Folge. Eine stärkere Änderung der effektiven Injektionsbarriere wird nur durch noch höhere Dotierkonzentrationen erzielt. So bewirkt z.B. eine Dotierung mit $N_d = 5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$, entsprechend 5 % der effektiven Zustandsdichte, eine Änderung der effektiven Injektionsbarriere um gut 80 meV. Das entspricht knapp 20 % der ursprünglichen Barrierenhöhe von 0,4 eV. Für Dotierungen unterhalb von einem Promille ist der Effekt der Barrierenerniedrigung im thermodynamischen Gleichgewicht schwach. Durch Anlegen einer externen Spannung wird die Barrierenerniedrigung jedoch größer und ermöglicht überhaupt erst den Übergang vom injektionslimitierten in den raumladungslimitierten Bereich. Dies wird nun in Kap. 4.2 betrachtet.

4.2 Dioden im statischen Gleichgewicht

In diesem Abschnitt wird diskutiert, wie die MIM-Diode beim Anlegen einer äußeren Spannung reagiert. Aus dem vorgestellten Drift-Diffusions-Modell folgt die Feldverteilung für eine vorgegebene Stromdichte. Durch Integration des Feldes $F(x)$ über das gesamte Bauteil inklusive der Elektroden ergibt sich die angelegte Spannung U . Durch Variation der vorgegebenen Stromdichte wird so eine Strom-Spannungs-Charakteristik ermittelt. Bei der Injektion von Elektronen aus der linken Elektrode ist die Stromdichte negativ. Da meist logarithmische Auftragungen gewählt werden, wird stets der Betrag der Stromdichten $|j|$ betrachtet.

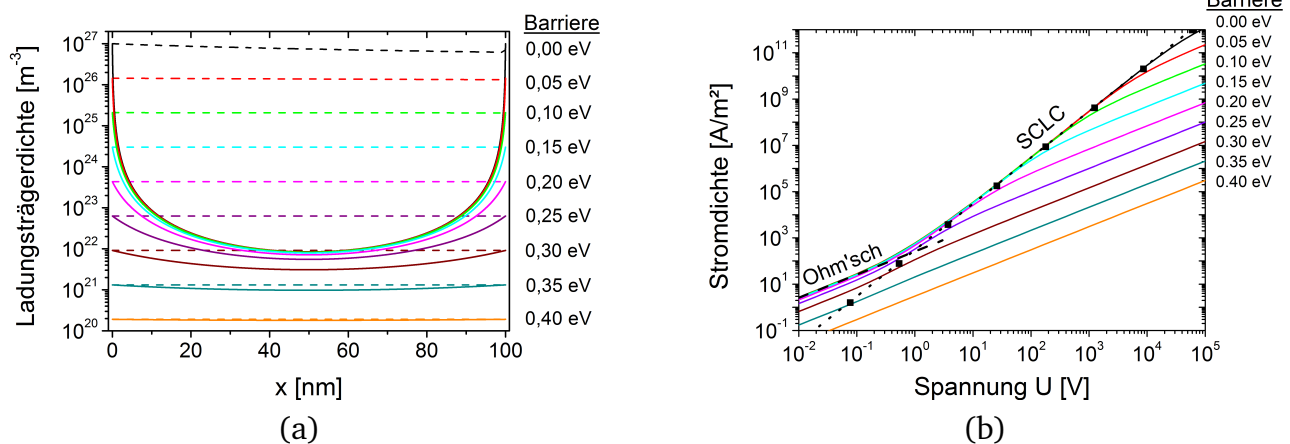


Abbildung 4.6: Ladungsträgerdichteprofile (a) im thermodynamischen Gleichgewicht (durchgezogen) und bei einer Spannung von 10^5 V (gestrichelt) für Barrieren zwischen 0 eV und 0,4 eV. Die Dichten am Kontakt sind spannungsunabhängig in der Form $n(\Delta) = N_{\text{eff}} e^{-\frac{\Delta}{kT}}$ angesetzt. Die entsprechenden Strom-Spannungs-Kennlinien sind in (b) für eine Dicke von $L = 100$ nm und eine Beweglichkeit $\mu = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ aufgetragen. Zusätzlich sind die SCLC-Stromdichte und lineare Ohm'sche Stromdichte jeweils gestrichelt eingezeichnet. Die Quadrate markieren die Spannungen, die aus $Q = C \cdot U$ mit der maximalen Flächenladung $Q(\Delta)$ und der geometrischen Flächenkapazität C der Diode resultieren.

4.2.1 Dioden mit intrinsischem Halbleiter

Bevor die von Neumann et al. [5] abgeleiteten feldabhängigen RBs verwendet werden, werden zuerst vereinfachte RBs für Dioden mit intrinsischem OHL eingesetzt. Sie ergeben sich aus Gl. 2.29 durch den Übergang $l_{TF} \rightarrow 0$ bzw. eine unendlich hohe Ladungsträgerdichte in den metallischen Elektroden. Die effektive Barrierenhöhe ist damit unabhängig von der angelegten Spannung und die Ladungsträgerdichten an den Kontakten betragen $n(x_{0,L}) = N_{\text{eff}} \exp\left(-\frac{\Delta^\pm}{kT}\right)$. Es wird ein intrinsischer OHL mit symmetrischen Kontakten und Barrierenhöhen zwischen 0 eV und 0,4 eV im Rahmen des Drift-Diffusions-Modells betrachtet. Höhere Barrierenhöhen führen, wie bei $\Delta = 0,4$ eV, zu einer konstanten Ladungsträgerdichte und einer durchweg linearen j - U -Charakteristik. Die im thermodynamischen Gleichgewicht auftretende Form der Ladungsträgerdichten ändert sich durch die Vereinfachung kaum (vgl. Abb. 4.4(a) und Abb. 4.6(a)), der Absolutwert in Kontaktnähe erhöht sich allerdings. Für die kleinste in Abb. 4.6(b) dargestellte Spannung von 0,01 V steigt die Stromdichte mit fallender Barrierenhöhe bis $\Delta = 0,25$ eV an und sättigt für noch kleinere Barrierenhöhen. Für die Barrierenhöhen $\leq 0,25$ eV gehen die Kennlinien bei $U \approx 1$ V in das SCLC-Regime mit quadratischer Spannungsabhängigkeit über. Dies entspricht der Spannung, bei der dielektrische Relaxationszeit und Transitzeit übereinstimmen (s. Kap. 2.2.3.1). Die feldunabhängige Dichte an den Kontakten limitiert die maximale Ladungsträgerdichte im OHL. Dies ist in Abb. 4.6(a) zu sehen, wo neben den Ladungsträger-

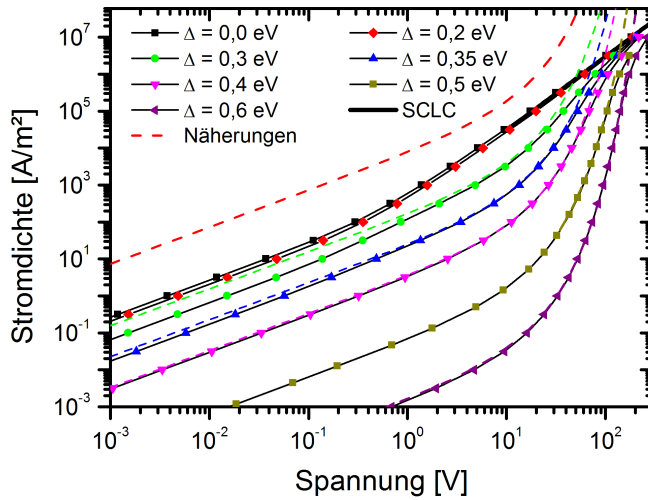


Abbildung 4.7: Strom-Spannungs-Kennlinien von symmetrischen Dioden mit intrinsischen OHLs und Injektionsbarrieren zwischen $\Delta = 0$ eV und $\Delta = 0,6$ eV. Zusätzlich sind die analytischen Näherungen nach Gl. 4.6 für alle Barrieren $\geq 0,2$ eV (gestrichelt mit gleicher Farbe wie die Punkte der jeweiligen j - U -Kennlinien) eingezeichnet. Das SCLC Limit ist als Hilfe für Spannungen größer 10 V dargestellt.

dichten für $j = 0$ auch die nahezu konstanten Verteilungen für $U = 10^5$ V als gestrichelte Kurven eingezeichnet sind. Die Übergänge der u-förmigen Dichteverteilungen für $j = 0$ zu konstanten Ladungsträgerdichten erfolgt jeweils in den $j \propto U^2$ -Bereichen der Strom-Spannungs-Kennlinien. Die Ladungsträgerdichte $n(x)$ kann in der gesamten Diode im Limit großer Spannungen höchstens auf die Dichte am injizierenden Kontakt ansteigen. Es gibt also eine maximale Flächenladung $Q = n(x = 0) \cdot L$, die in den OHL injiziert werden kann. Die Spannung, bei der dies erreicht ist, beträgt $U(\Delta) = \frac{Q(\Delta)}{C}$ mit der geometrischen Flächenkapazität C der Diode. Eine weitere Erhöhung der Spannung führt nicht zur Injektion zusätzlicher Raumladung in den OHL sondern zur Aufladung der Elektroden. Für höhere Spannungen wird die Strom-Spannungs-Charakteristik linear. Die Spannungen $U(\Delta)$ sind in Abb. 4.6(b) in Verlängerung zu kleineren Spannungen des linearen Bereichs der j - U -Charakteristik eingezeichnet. Für Barrieren von 0,35 eV und größer findet kein Übergang in den SCLC-Bereich statt. Es ist durchweg ein linearer, Ohm'scher Zusammenhang zwischen j und U zu erkennen. In diesen Fällen ist die Stromdichte injektionslimitiert. Der Übergang von der quadratischen zurück zur linearen j - U -Charakteristik ist auf die feldunabhängige Injektionsbarrierenhöhe an den Kontakten zurückzuführen. Ohne die vereinfachten Randbedingungen ändert sich dies deutlich. An diesem vereinfachten Beispiel wird deutlich, dass der Übergang in das raumladungsbegrenzte SCLC-Regime abhängig von der Injektionsbarrierenhöhe nicht für alle Dioden auftritt.

Nun werden die Strom-Spannungs-Kennlinien, die aus dem in Kap. 2.3.2 aufgestellten Modell mit den von Neumann et al. [5] eingeführten Randbedingungen folgen, betrachtet. In Abb. 4.7 sind die j - U -Kennlinien für Dioden mit intrinsischem OHL und symmetrischen Barrieren, wie in [5] diskutiert, abgebildet. Im Bereich kleiner Spannungen sind die Verläufe sehr ähnlich und für $\Delta = 0$ und 0,2 eV sogar durchweg fast identisch mit denen, die für die vereinfachten RBs bestimmt wurden. Bei Spannungen oberhalb von ~ 200 V nähern sich dagegen alle Kennlinien unabhängig von der Barrierenhöhe der raumladungsbegrenzten Stromdichte

(SCLC-Stromdichte) an. Je kleiner die Injektionsbarriere ist, bei desto kleineren Spannungen findet auch der Übergang in das SCLC-Regime statt. Der erneute Übergang aus dem SCLC-Bereich in eine lineare j - U -Charakteristik mit steigender Spannung wie in Abb. 4.6(b) tritt wegen der Barrierenerniedrigung nicht auf. Lediglich für Barrieren von 0,3, 0,35 eV und bei genauem Hinsehen für 0,4 eV ist die S-Form der j - U -Kennlinie aus in Abb. 4.6(b) noch erkennbar. Der Effekt der Barrierenerniedrigung wird hier erst für höhere Spannungen deutlich wirksam. Die S-Form resultiert also aus dem Aufbau von zusätzlicher Raumladung.

Die Charakteristika der Bauteile mit injektionslimitierten Eigenschaften wurden von Neumann et al. [5] für $U \gg kT/e$ mit der effektiven Drift-Stromdichte

$$j = e\mu \frac{U}{L_{\text{eff}}} N_{\text{eff}} \exp \left(-\frac{\Delta^-}{kT} + \frac{\epsilon_{\text{org}} e l_{\text{TF}}^-}{\epsilon_m kT} \frac{U}{L_{\text{eff}}} \right) \quad (4.6)$$

verglichen und sind als gestrichelte Linien in Abb. 4.7 eingezeichnet. Gl. 4.6 geht aus der Driftstromdichte mit dem mittlerem Feld ($F = U/L_{\text{eff}}$) und der unter der Berücksichtigung der Barrierenerniedrigung am Kontakt vorliegenden Ladungsträgerdichte hervor. Für Barrierenhöhen von mindestens 0,3 eV, die injektionslimitierende Kontakte ausbilden, ist die Näherung bis zum Übergang zur $j \propto U^2$ -Abhängigkeit kaum von den numerischen Ergebnissen zu unterscheiden. Gl. 4.6 stellt also eine sehr gute Näherung für intrinsische Dioden mit injektionslimitierenden Kontakten dar. Außerhalb des Diffusionsbereichs kann Gl. 4.6 nach Korrektur um die Built-in-Spannung auch bei asymmetrischen Barrieren verwendet werden. Für Barrierenhöhen unterhalb von 0,3 eV passt dieser Zusammenhang allerdings nicht mehr. Dies liegt an dem starken Abfall der Ladungsträgerdichte in größer werdendem Abstand vom Elektroden/OHL-Kontakt.

4.2.2 Dioden mit homogen dotiertem Halbleiter

Nachdem bereits die Auswirkungen einer homogenen Dotierung des OHLs im thermodynamischen Gleichgewicht besprochen wurden, werden diese nun im statischen Gleichgewicht betrachtet und die dazugehörigen j - U -Kennlinien diskutiert. Für barrierefreie Injektion ($\Delta = 0$) führt die Dotierung zu einer Vergrößerung der Dichte freier Ladungsträger n_0 im Volumen der Diode. Der Einfluss auf die Kontakte ist marginal. Dies hat im Wesentlichen eine Verringerung der dielektrischen Relaxationszeit $\tau_{\text{rel}} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\mu n_0 e}$ zur Folge. So wird der Übergang in den raumladungslimitierten Bereich zu größeren Spannungen hin verschoben. Es bleibt aber bei einem direkten Übergang von einer linear zu einer quadratisch ansteigenden Stromdichte, wie es bereits in Abb. 2.7 angedeutet wurde.

Größeren Einfluss hat eine Dotierung bei einer intrinsisch injektionslimitierten Diode, z.B. mit Injektionsbarrieren von 0,4 eV, deren statische Profile in Abb. 4.4 gezeigt sind. Im Limit kleiner Spannungen zeigt sich in Abb. 4.8 für alle Kennlinien ein lineares Verhalten. Durch die Dotie-

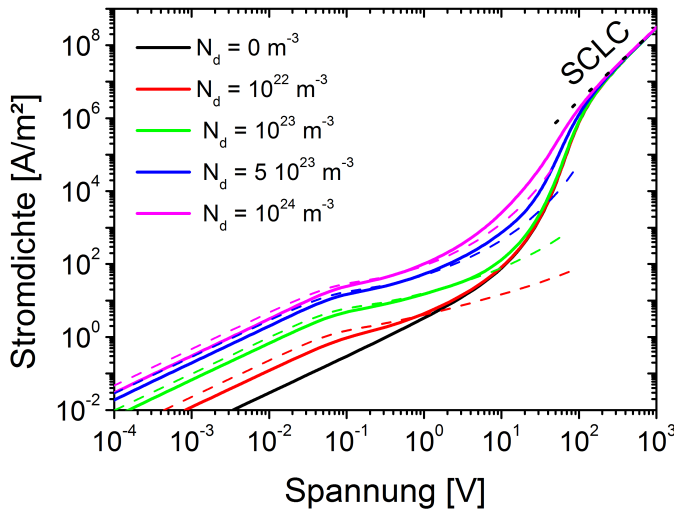


Abbildung 4.8: Strom-Spannungs-Kennlinien einer symmetrischen Diode mit Injektionsbarrieren von 0,4 eV, $L = 100 \text{ nm}$, $\mu = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ und Dotierkonzentrationen zwischen $N_d = 0$ und 10^{24} m^{-3} . Die Stromdichten für die Ersatzschaltung zweier entgegengesetzt geschalteter Schottky-Dioden mit entsprechenden Dotierkonzentrationen sind gestrichelt in der jeweils gleichen Farbe aufgetragen.

rung wird, wie an den Dichteprofilen für $j = 0$ gezeigt, die Ladungsträgerdichte und damit die Leitfähigkeit erhöht, sodass die Stromdichte mit steigender Dotierkonzentration wächst. Hätte die Dotierung ausschließlich einen Effekt auf die Leitfähigkeit, wäre mit einem linearen Anstieg von j mit N_d zu rechnen. Der Anstieg der Stromdichte ist aber deutlich sublinear. So erhöht sie sich bei einer Spannung von 1 mV von 12 mA/m^2 für $N_d = 10^{22} \text{ m}^{-3}$ lediglich um einen Faktor 25 auf 300 mA/m^2 für $N_d = 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Dies liegt daran, dass der Spannungsabfall in den kontaktnahen Bereichen mit zunehmendem N_d zunimmt und nicht linear über das Volumen abfällt (s. Abb. 4.4).

Ab einer Spannung von $\sim 0,1 \text{ V}$ wird die Steigung der Stromdichte sublinear, bleibt aber positiv. Die Kurve für $N_d = 10^{22} \text{ m}^{-3}$ nähert sich bei einer Spannung von $\sim 2 \text{ V}$ und jene für $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ bei $\sim 50 \text{ V}$ der Kurve des intrinsischen Halbleiters an. Oberhalb dieser Spannungen hat die Dotierung keinen nennenswerten Einfluss auf den Verlauf der j - U -Kennlinien. Für die höheren Dotierkonzentrationen von $5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ und 10^{24} m^{-3} liegen die j - U -Kennlinien im gesamten Spannungsbereich oberhalb jener von der Diode mit intrinsischem OHL. Erst im quadratischen SCLC-Regime, das mit einer schwarz gestrichelten Gerade markiert ist, wird die Stromdichte mit weiter steigender Spannung unabhängig von der Dotierung.

In Abb. 4.8 sind für mittlere Spannungen sublinear ansteigende Bereiche in den j - U -Kennlinien zu sehen. Um zu klären, weshalb die sublinearen Bereiche in den Kennlinien auftreten, wurden die spannungsabhängigen Profile und hier im Speziellen die Ladungsträgerdichten $n(x)$ betrachtet. In Abb. 4.9 sind die Ladungsträgerdichteverteilungen für eine Barrierenhöhe von $\Delta = 0,4 \text{ eV}$ und eine Dotierung von $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ in Abhängigkeit von der Spannung und des Ortes im Isolator in einem dreidimensionalen Graphen aufgetragen. Der Elektronentransport erfolgt in positiver x -Richtung. Die bei 0,1 V noch nahezu symmetrische Verteilung wird mit zunehmender Spannung asymmetrischer, wobei die Elektronenverteilung vom injizierenden Kontakt weggedrückt wird. Die Weite der Raumladungszone w_{RLZ} des Verarmungskontakts wird

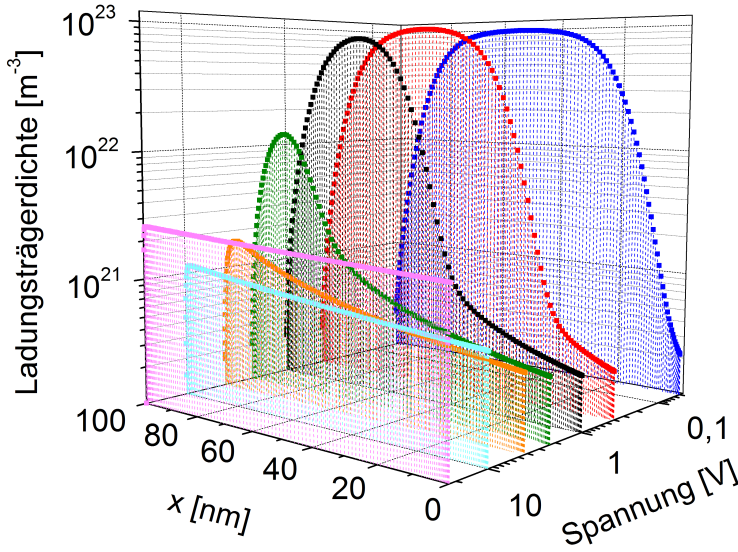


Abbildung 4.9: Dreidimensionale Darstellung der Ladungsträgerdichteverteilung in einer Diode mit $\Delta = 0,4$ eV und $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ in Abhängigkeit der Spannung.

für $j = 0$ näherungsweise durch Gl. 4.7 beschrieben. Durch das Anlegen der äußeren Spannung U_{re} wird die Spannung vergrößert, die über die Raumladungszone abfällt. Somit ergibt sich die Weite der Raumladungszone am injizierenden Kontakt $w_{RLZ,0}$ durch

$$w_{RLZ,0} = \sqrt{\frac{2\epsilon_{org}\epsilon_0(U_{Ko} + U_{re})}{eN_d}} \quad (4.7)$$

Mit zunehmender Spannung wird das Maximum der Elektronendichte also in Richtung des injizierenden Kontakts verschoben und kleiner, bis schließlich der gesamte OHL entleert ist. Dann erstreckt sich die Raumladungszone über die gesamte Dicke L . In dem Bereich abnehmender Ladungsträgerdichte sinkt also die mittlere Dichte mit der Spannung, woraus der sublineare Anstieg der j - U -Kennlinie resultiert. Für $U = 10$ V ist $n(x)$ dann konstant auf etwa dem Niveau, dass im thermodynamischen Gleichgewicht im intrinsischen Fall vorliegt. Mit zunehmender Spannung steigt die Ladungsträgerdichte nun wieder an. Dies wird durch die Barrierenerniedrigung am injizierenden Kontakt verursacht und führt zu einem sehr steilen, exponentiellen Anstieg.

Für die approximative Beschreibung einer MIM-Diode mit dotiertem Isolator bietet das Modell der Schottky-Diode einen guten Ansatz. Für Halbleiter mit geringen Beweglichkeiten, wie es OHLs sind, ist die Diffusionstheorie im Gegensatz zur Theorie der thermischen Emission für Halbleiter hoher Beweglichkeiten geeignet [23]. Die Diffusionstheorie gilt für Metall/Halbleiter-Kontakte, bei denen der Halbleiter nicht degeneriert ist und die Barriere $\Delta \gg kT$ ist. Die aus der Diffusionstheorie folgende spannungsabhängige Stromdichte lautet

$$j_{\text{Schottky}} = e\mu N_{\text{eff}} \sqrt{\frac{2eN_d (U_{Ko} - U)}{\epsilon\epsilon_0}} \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{eff}}}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (4.8)$$

Dabei wird erneut die Kontaktspannung U_{Ko} aus Gl. 4.4 und die daraus folgende Barrierenerniedrigung aus Gl. 4.5 verwendet. Die Schottky-Diode am injizierenden Kontakt ist in Rückwärtsrichtung und die am ejizierenden Kontakt in Vorwärtsrichtung geschaltet, sodass unabhängig von der Richtung der angelegten Spannung stets zwei entgegengesetzt geschaltete Schottky-Dioden vorliegen. Die Stromdichte durch die sperrende Schottky-Diode (engl.: *reverse*) beträgt dann $j_{re} = -j_{Schottky}(-U)$ und jene durch die in Durchlassrichtung (engl.: *forward*) geschaltete Diode $j_{for} = j_{Schottky}(U)$. Da die Stromdichte über die Diode konstant ist, muss $j_{re} = j_{for}$ gelten. Die Spannungen, die über die Dioden abfallen, werden zur Gesamtspannung $U_{Schottky} = U_{for} + U_{re}$ addiert. Die daraus resultierende Strom-Spannungs-Charakteristik kann nicht analytisch bestimmt werden, sondern wurde numerisch¹ berechnet. Sie sind in Abb. 4.8 gestrichelt eingezeichnet. Die Abweichungen zu den simulierten Kennlinien im Bereich kleiner Spannungen könnten durch den Spannungsabfall über den intrinsischen Bereich des OHLs und die Annahme eines abrupten Übergangs zwischen dotiertem und undotiertem Bereich hervorgerufen werden.

4.2.3 Dioden mit grenzflächennah dotiertem Halbleiter

Die grenzflächennahe Dotierung ist eine verbreitete Methode zur gezielten Verbesserung der Ladungsträgerinjektion. Die allgemeine Annahme dahinter ist, dass durch die Dotierung die Tunnelbarriere so schmal wird, dass die Tunnelinjektion zum dominanten Injektionsprozess wird und ein Ohm'scher Kontakt entsteht. In diesem Abschnitt wird für eine Barrierenhöhe von 0,4 eV gezeigt, dass die Barrierenerniedrigung aus den selbstkonsistenten RBs in Folge der Dotierung ausreicht, um allein durch thermische Injektion aus einem injektionslimitierten einen Ohm'schen Kontakt werden zu lassen. Der Effekt einer Dotierung des OHLs innerhalb der ersten Nanometer vom Kontakt wird am Beispiel verschiedener Dotierkonzentrationen innerhalb einer Distanz von $L_{dot} = 5$ nm von der injizierenden Elektrode diskutiert.

Die j - U -Kennlinien symmetrischer Dioden mit Injektionsbarrieren von 0,4 eV sind für Dotierkonzentrationen bis zu $N_d = 5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ in Abb. 4.10(a) abgebildet. Auch bei grenzflächennaher Dotierung ist für kleine Spannungen eine Erhöhung der Stromdichte durch die Vergrößerung der Leitfähigkeit zu beobachten. Da die Dotierung auf 1/20 der Dicke des OHLs beschränkt ist, ist die Erhöhung der Stromdichte mit der Dotierung allerdings deutlich schwächer als bei einer homogenen Dotierung. Die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration ist aber nicht auf den dotierten Bereich beschränkt, sondern ragt in den undotierten Bereich hinein. So bewirkt eine Dotierung mit $N_d = 5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$, was 5 % der effektiven Zustandsdichte entspricht, dass die j - U -Kennlinie für $\Delta = 0,4$ eV direkt in den quadratischen SCLC-Bereich übergeht.

Die entsprechenden Banddiagramme sind in Abb. 4.10(b) für $j = 0$ relativ zum Fermi-Niveau der linken Elektrode dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass durch das Einbringen der asymmetri-

¹ Mit Hilfe des Programms Mathematica 6 mit der FindRoot-Funktion

schen Dotierung die sonst symmetrische Diode stark asymmetrische Potentialverläufe aufweist. Nur für die höchste Dotierung bildet sich eine Raumladungszone aus, innerhalb der die komplette Kontaktspannung abfällt. Die effektive Barrierenhöhe sinkt mit der Dotierkonzentration in Folge des erhöhten Feldes und beträgt für die 5 prozentige Dotierung 0,32 meV. Diese mit zunehmender Spannung noch ansteigende Barrierenerniedrigung bewirkt, dass die Stromdichte nach dem Relaxationsbereich direkt in eine $j \propto U^2$ Abhängigkeit übergeht. Es soll hier noch angemerkt werden, dass die Injektion hier rein thermisch erfolgt und Tunnelprozesse nicht berücksichtigt werden. Die Verbesserung der Injektion erfolgt ausschließlich über die Barrierenerniedrigung. Die Tunnelinjektion wird erst in Kap. 6 eingeführt. Zwischen 0,1 V und 5 V liegt j sogar oberhalb von j_{SCLC} . Dies liegt daran, dass die Dotierung so hoch ist, dass der Bereich der Diode, in dem Raumladungseffekte auftreten, erst nach dem dotierten Bereich anfängt. Die Diode hat eine reduzierte effektive Schichtdicke $L_{\text{eff}} = L - L_{\text{dot}} + l_{TF}^+$, die zur Berechnung von j_{SCLC} verwendet werden muss. Erst für weiter steigende Spannungen wird die Ladungsträgerdichte im gesamten OHL größer und nähert sich der Dotierkonzentration an bzw. übersteigt sie. In dem Bereich entspricht j der erwarteten SCLC-Stromdichte für die gesamte Schichtdicke.

Es wurden auch andere Dotierprofile $N_d(x)$ mit verschiedenen Dotierkonzentrationen untersucht. Die grundsätzliche Schlussfolgerung ist, dass eine hohe Dotierung an der injizierenden Elektrode die Injektionseigenschaften verbessert, was sich in einem Übergang in den SCLC-Bereich bei kleineren Spannungen äußert. Dotierungen weiter weg vom injizierenden Kontakt vergrößern vor allem die Leitfähigkeit und erhöhen die Stromdichte im Relaxationsbereich.

Die starke Bandverbiegung im dotierten Bereich für $N_d = 5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ wirft die Vermutung auf, dass das Verhalten dieser Diode durch das Zusammenspiel einer in Rückwärtsrichtung geschalteten Schottky-Diode zusammen mit einer gleichrichtenden OLED erklärbar ist. Die Schottky-Diode besteht aus dem Kontakt zwischen Metallelektrode und hochdotiertem OHL. Da der dotierte Bereich bereits durch die Schottky-Diode beschrieben wird, muss für die asymmetrische OLED die effektive Schichtdicke L_{eff} eingesetzt werden. Die gleichrichtende OLED hat eine Built-in-Spannung entsprechend der Kontaktspannung der Schottky-Diode. Der Strom-Spannungs-Zusammenhang der asymmetrischen, gleichrichtenden Diode kann aus dem Modell numerisch bestimmt werden. Die Kombination der Schottky-Diode erfolgt wie bei den entgegengesetzt geschalteten Schottky-Dioden, indem die Stromdichten gleichgesetzt und die entsprechenden Spannungen addiert werden. Die resultierende Kennlinie der mit 5 % dotierten Diode ist durch Kreuze markiert in Abb. 4.10(a) aufgetragen und stimmt mit dem Verlauf der simulierten Kennlinie sehr gut überein.

4.3 Einzelteilcheneffekte im Rahmen des Drift-Diffusions-Modells

Das bisher entwickelte und diskutierte eindimensionale Modell beruht auf der Beschreibung mit gemittelten Feldern und Ladungsträgerdichten und wird deshalb auch als „Mean-Field“

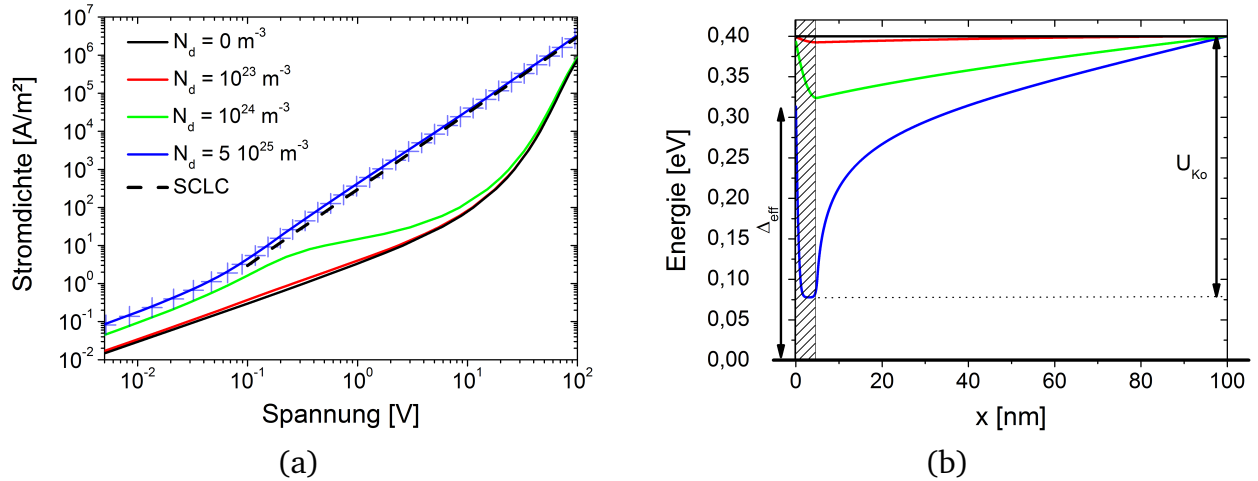


Abbildung 4.10: j - U -Kennlinie (a) und Bandstruktur (b) einer Diode mit grenzflächennaher Dotierung über eine Weite von 5 nm mit Dotierkonzentrationen von $N_d = 0, 10^{23}, 10^{24}$ und $5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Für die höchste Dotierkonzentration ist in (a) zusätzlich die Kennlinie einer Kombination aus hintereinander geschalteter sperrender Schottky-Diode und asymmetrischer OLED mit $U_{bi} = U_{Ko}$, durch Kreuze markiert, aufgetragen.

(MF-) Modell bezeichnet. Obwohl es die generellen Abhängigkeiten der j - U -Charakteristika widerspiegelt, bedarf es der Erweiterung um weitere, für die organische Elektronik bedeutende Prozesse. Ist der Bereich nahe des injizierenden Kontakts verarmt, so ist der Bildladungseffekt mit zu berücksichtigen, der eine feldabhängige Änderung der Injektionsbarriere (Schottky-Effekt) zur Folge hat (s. Kap. 2.2.2). So gilt das in Kap. 4.2 ausgeführte Modell für sehr große Injektionsbarrieren $\Delta > 1 \text{ eV}$ nur noch bedingt. Der Übergang in den SCLC-Bereich wird experimentell auch für hohe Injektionsbarrieren beobachtet [58]. Insbesondere für die Beschreibung von hochdotierten Injektionsschichten ist der Bildladungseffekt von fundamentaler Bedeutung, da durch diesen die Injektionslimitierung des Schottky-Kontaktes aufgehoben werden kann. Das Fehlen des Schottky-Effekts ist der Grund dafür, dass der Übergang der Strom-Spannungs-Charakteristika in den raumladungsbegrenzten Bereich teilweise erst bei sehr hohen Spannungen von einigen hundert Volt auftritt.

Problematisch ist, dass die $1/r$ -Abhängigkeit des Bildladungspotentials aus der dreidimensionalen, glockenförmigen Feldverteilung eines Ladungsdipols, bestehend aus einem Ladungsträger und seiner Bildladung, resultiert (Abb. 4.11(a)). Eine solche Feldverteilung ist jedoch nicht für jeden Ladungszustand des organischen Halbleiters gewährleistet. Befinden sich, wie in Abb. 4.11(b) weitere Ladungsträger in der Ebene parallel zur Grenzfläche, ändert sich das Bild. In der Abbildung haben die Ladungen untereinander denselben Abstand wie zur Grenzfläche, sodass die Feldlinien weitgehend senkrecht zur Grenzfläche verlaufen und die Äquipotentiallinien parallel dazu liegen. Eine solche Potential- und Feldverteilung entspricht einer Verteilung, wie sie in eindimensionalen Modellen angenommen wird, in denen lediglich lateral gemittelte elektri-

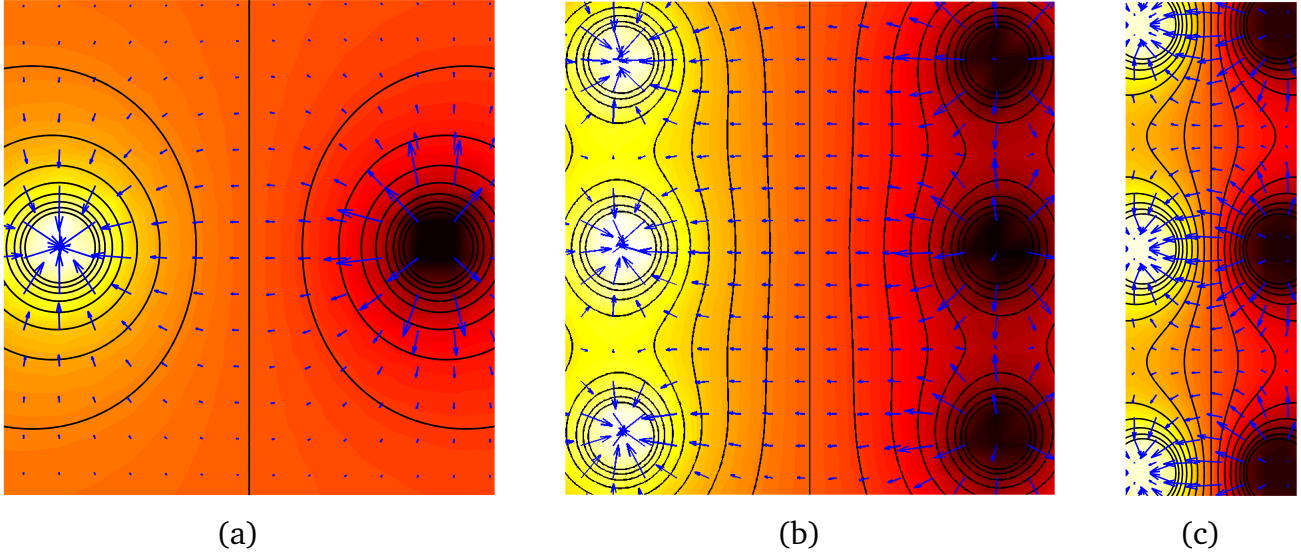


Abbildung 4.11: Potentiallandschaft, dargestellt durch die farbliche Abstufung, sowie Äquipotential- und Feldlinien von einer einzelnen Ladung mit ihrer Spiegelladung (a). Selbiges ist für drei Ladungen mit entsprechenden Spiegelladungen mit gleichem Abstand r_s zueinander wie zur Metalloberfläche in (b) und für drei Ladungen mit gleichem Abstand zueinander wie in (b), aber nur $1/3$ davon zur Metalloberfläche in (c) abgebildet.

sche Felder und Ladungsträgerdichten verwendet werden. Somit kann sich der Schottky-Effekt nicht inhärent in einem eindimensionalen Modellansatz ergeben.

Eine nennenswerte Ladungsträgerdichte in der Organik muss also zu einer Veränderung des Schottky-Effekts führen, da bei dessen Herleitung nur von der Wechselwirkung eines einzigen Ladungsträgers mit einer Metalloberfläche ausgegangen wird. Ist die Ladungsträgerdichte groß, wie es bei kleinen Injektionsbarrieren der Fall ist, führen Wechselwirkungen zwischen den Ladungen zur Abweichung vom $1/r$ -Potential. Im Grenzfall sehr hoher Dichten verschwindet der Einfluss des Bildpotentials ganz. Der Einfluss des Bildladungseffekts ist dann auf Grund von Abschirmungseffekten vernachlässigbar und das Drift-Diffusions-Modell ist in der eindimensionalen MF-Näherung ohne Schottky-Barrierenerniedrigung gültig. Ist die Ladungsträgerdichte dagegen sehr klein, wie es für hohe Injektionsbarrieren der Fall ist, so ist die Wechselwirkung zwischen injizierten Ladungsträgern vernachlässigbar gegenüber der Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und ihren jeweiligen Bildladungen. Ein solcher Fall ist in Abb. 4.11(c) mit einem Verhältnis von 1:3 zwischen dem Abstand von der Grenzfläche und dem lateralen Abstand zwischen den Ladungsträgern dargestellt.

Die für die Gültigkeit des Schottky-Effekts relevanten Größen sind der mittlere Abstand $r_s := n^{-1/3}(F(x_{0,L}))$ zwischen Ladungsträgern im OHL und der Abstand des Potentialmaximums x_m aus Gl. 2.6 von der Grenzfläche. Beide werden durch das elektrische Feld am Kontakt bestimmt. Aus bisherigen Betrachtungen folgt, dass der Schottky-Effekt relevant ist, wenn $r_s \gg x_m$ gilt.

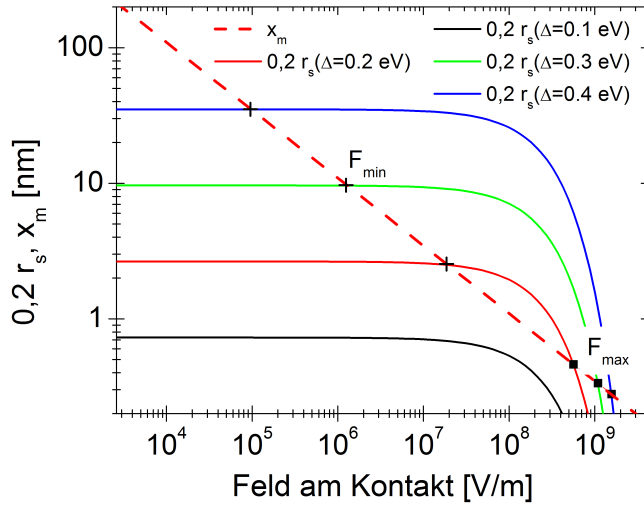


Abbildung 4.12: Die Felder, für die das Übergangskriterium $x_m = 0,2 \cdot r_s$ erfüllt ist, können aus der Auftragung vom Abstand des Potentialmaximums x_m und dem mittleren Abstand zwischen den Ladungsträgern $0,2 \cdot r_s$ abgelesen werden. Für Barrieren größer als 0,16 eV gibt es jeweils zwei Schnittpunkte, die mit F_{\min} und durch Kreuze bzw. F_{\max} und durch Quadrate bezeichnet sind.

Er kann vernachlässigt werden, wenn innerhalb des Abstands x_m von der Elektrode eine große Anzahl von freien Ladungsträgern existiert ($r_s \ll x_m$).

Ein Übergangskriterium zwischen den Grenzfällen sowie die daraus folgende, modifizierte Randbedingung an der Elektroden/OHL-Grenzfläche wurde von Genenko et al. [40, 42] abgeleitet. Dazu wurden die zwei charakteristischen Längen des Systems x_m und r_s verwendet. Es wurde eine mikroskopische, statistische Betrachtung der Kräfte und der Potentiale durchgeführt, die aus der Coulombschen Wechselwirkung der freien Ladungsträger untereinander bzw. einer Ladung mit seiner Bildladung resultieren. Das daraus folgende Übergangskriterium, für das die Wechselwirkungen mit der Bildladung und den benachbarten Ladungsträgern gleich groß sind, lautet $x_m = 0,2 \cdot r_s$.

Um zu illustrieren, wann das Übergangskriterium erfüllt ist, wurden in Abb. 4.12 x_m und $0,2 \cdot r_s$ in Abhängigkeit des am Kontakt vorherrschenden elektrischen Feldes aufgetragen. Für kleine Barrieren gibt es keine Schnittpunkte und x_m ist stets größer als $0,2 \cdot r_s$, sodass für das System stets das MF-Modell ohne Schottky-Effekt gültig ist. Für größere Barrierenhöhen als 0,16 eV gibt es zwei Schnittpunkte zwischen x_m und $0,2 \cdot r_s$, die durch F_{\min} und F_{\max} gekennzeichnet sind. Unterhalb von F_{\min} existieren zwar wenig Ladungsträger, aber auch x_m ist dort sehr groß. Für Felder um F_{\max} steigt dagegen die Dichte bzw. sinkt r_s stärker als x_m und es gibt einen weiteren Übergang zwischen den Regimen. Nur für dazwischen liegende Felder ist der Schottky-Effekt zu berücksichtigen. Mit steigender Barrierenhöhe vergrößert sich das Fenster, innerhalb dessen der Schottky-Effekt zu berücksichtigen ist.

Zur Integration des Schottky-Effekts in das Drift-Diffusions-Modell wird von Geneko et al. die Barriererniedrigung als Dipolsprung δ_{Schottky} im Potential an der Elektroden/OHL-Grenzfläche aufgefasst. Dies geschieht unabhängig von dem Abstand x_m des Maximums. Somit wird die aus dem bisherigen Modellansatz bekannte Randbedingung aus Gl. 2.29 durch den zusätzlichen Term δ_{Schottky} erweitert. Der empirische Einschaltterm $1 - b/(0,2 \cdot r_s)$ wurde von Genenko et al. [40, 42] eingeführt, um einen kontinuierlichen Übergang zwischen den Regimen

zu gewährleistet. Für b wird, wenn der Schottky-Effekt wirksam ist, die größere der beiden Längen x_m und l_T eingesetzt. Die aus der mikroskopischen Betrachtung folgende charakteristische Länge l_T kann durch den Coulombschen Einfangradius $r_c = e^2/(4\pi\epsilon_{org}\epsilon_0 kT)$ als $l_T = r_c/8$ angegeben werden und beträgt für die verwendeten Parameter ~ 2 nm. Die Ladungsträgerdichte am Kontakt ergibt sich damit zu

$$n(\pm L/2) = N_{\text{eff}} \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\Delta \mp e l_{TF} F(x_{0,L}) \frac{\epsilon_{org}}{\epsilon_m^\pm} - \left(1 - \frac{b}{0,2 \cdot r_s} \right) \sqrt{\frac{e^3 F(x_{0,L})}{4\pi\epsilon_{org}\epsilon_0}} \right) \right]. \quad (4.9)$$

Unter Verwendung von Gl. 4.9 wird das Drift-Diffusions-Modell nun im Gegensatz zum bisher verwendeten „Mean-Field“ (MF) Modell als „Modified-Mean-Field“ (MMF) Modell bezeichnet. Die klassische Schottky-Barriererniedrigung $\sqrt{\frac{e^3 F(x_{0,L})}{4\pi\epsilon_{org}\epsilon_0}}$ wird hier durch den Einschaltterm reduziert.

Es existieren zwei weitere Einschränkungen für die Gültigkeit des Modells bei besonders großen und besonders kleinen Abständen r_s :

i) Ist die Ladungsträgerdichte so klein, dass sich im Mittel weniger als ein Ladungsträger zwischen den Elektroden befindet ($r_s = L$), so ist der kontinuierliche Drift-Diffusions-Ansatz mit der lateralen Mittelung prinzipiell fraglich. Hier ist eine Beschreibung allein auf Einzelteilchenphänomenen beruhend gefordert. Dies ist der Bereich, der in Referenz [42] als „Single Particle“ (SP) Region bezeichnet wird.

ii) Für sehr große Dichten gibt es zum einen eine Limitierung durch die Zustandsdichte auf $r_s \geq N_{\text{eff}}^{-1/3}$ und durch die Verwendung der Boltzmann-Näherung. Zum anderen muss für sehr kleine Abstände unterhalb von der bereits erwähnten Länge l_T eine quantenmechanische Behandlung des Problems erfolgen.

Die so definierten Gültigkeitsbereiche wurden von Genenko et al. in einem Spannungs-Barrierenhöhen-Diagramm für intrinsische OHL aufgetragen. Durch Asymmetrie und vor allem Dotierung können die Gültigkeitsbereiche allerdings deutlich verschoben werden. Somit ist es notwendig, für jede Stromdichte bzw. Spannung eine individuelle Prüfung der Gültigkeit durchzuführen und den jeweiligen Einschaltparameter zu berechnen. Für hohe Dotierkonzentrationen², für die sich Verarmungszonen an den Kontakten ausbilden, ist der Schottky-Effekt auf Grund des hohen Feldes stets zu berücksichtigen. Es soll hier noch darauf hingewiesen werden, dass durch die Wahl des Einschaltterms die Größe der Barriererniedrigung zum Teil deutlich reduziert wird. Weiter stellt sich die Frage, ob es möglich ist, einen physikalisch besser begründeten Einschaltterm abzuleiten.

² Hoch heißt hier, dass das Fermi-Niveau im OHL vor dem Kontakt einige kT oberhalb des Fermi-Niveaus in der Elektrode liegt.

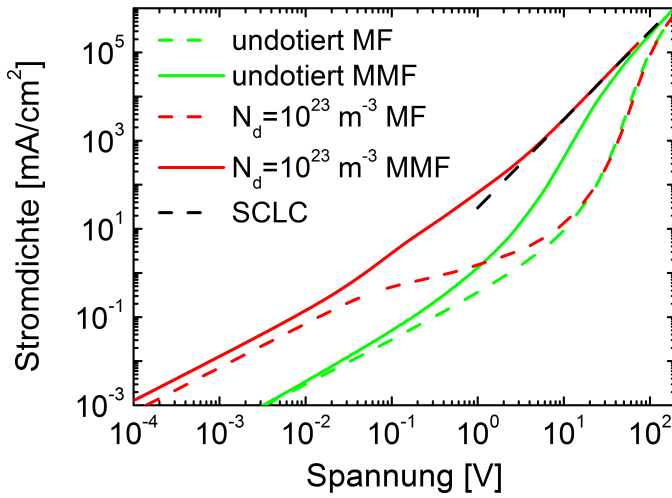


Abbildung 4.13: Strom-Spannungs-Kennlinien einer Diode mit Injektionsbarrieren von 0,4 eV und intrinsischem (grün) bzw. mit $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ dotiertem (rot) OHL. Für beide Varianten ist die MF- (gestrichelt) und die MMF-Lösung (durchgezogen) dargestellt.

Die MMF-Randbedingungen wurden in die Fortran- und die COMSOL-Simulationen implementiert. Der Unterschied zwischen dem MF- und dem MMF-Modell ist für die Strom-Spannungs-Charakteristik einer symmetrischen ITO / Isolator / ITO-Diode in Abb. 4.13 exemplarisch gezeigt. Die Barrieren betragen jeweils 0,4 eV und es werden ein intrinsischer Isolator sowie ein dotierter Isolator betrachtet. In allen Fällen sind die j - U -Charakteristika für kleine Spannungen linear (Relaxationsbereich). Für den intrinsischen Isolator ist die Barrierenerniedrigung klein und der Kontakt liefert $n \sim N_{\text{eff}} \exp(-\Delta/kT)$ Ladungsträger. Für eine Spannung von 0 V ist in diesem Fall die Schottky-Barrierenerniedrigung ausgeschaltet. Erst bei Spannungen oberhalb von 0,01 V führt die Verwendung des MMF-Modells zu einer zunehmenden Abweichung vom MF-Modell. Da die Schottky-Barrierenerniedrigung hier größer ist als der Potentialabfall innerhalb des Metalls, ist ein im Vergleich deutlich steilerer Anstieg der Stromdichte zu beobachten. Der Übergang in das raumladungslimitierte Regime (SCLC) geschieht bei ~ 10 V wohingegen der Übergang für die MF-Näherung erst bei ~ 100 V stattfindet. Im SCLC-Bereich ist die j - U -Kennlinie unabhängig von dem Injektionsverhalten, sodass dort beide Kennlinien aufeinandertreffen.

Im zweiten Beispiel eines dotierten Isolators führt die Dotierung von $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ bereits für kleinste Spannungen zu einem Anstieg der Stromdichte im Vergleich zum intrinsischen Fall. Dies liegt an der vergrößerten Leitfähigkeit durch die höhere Ladungsträgerdichte im Volumen. Durch die Dotierung wird am Verarmungskontakt ein ausreichend großes Feld aufgebaut, sodass bereits für 0 V das MMF-Modell gültig ist. Eine zunehmend deutlichere Abweichung zwischen MF- und MMF-Modell tritt hier schon bei 0,05 V auf.

Im MF-Regime wird die durch die Dotierung existente Ladung aus dem Isolator hinaus geschwemmt, da die Ladungsträgerdichte am Kontakt zu gering ist, um diese aufrechtzuerhalten (vgl. Abb. 4.9). Im MMF-Fall wird schon im thermodynamischen Gleichgewicht die effektive Injektionsbarriere Δ_{eff} reduziert. Somit ist die Injektionsrate ausreichend hoch, dass das Bauteil

nicht entleert wird. In beiden Fällen tritt für weiter steigende Spannungen durch die feldabhängige Barrierenerniedrigung ein Übergang in das SCLC-Regime auf. Unter Berücksichtigung des Schottky-Effekts werden die Betriebsspannungen wesentlich reduziert und die j - U -Kennlinien rücken in ein realistischeres Spannungsfenster.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Verhalten von Dioden mit intrinsischem und dotiertem OHL zunächst im Rahmen des MF-Ansatzes diskutiert. Es wurden sowohl Dioden im thermodynamischen Gleichgewicht als auch im statischen Gleichgewicht betrachtet und die Ergebnisse mit analytischen Lösungen für Anreicherungs- und Verarmungskontakte verglichen. Die j - U -Kennlinien von intrinsischen Dioden mit injektionslimitierenden Kontakten können unterhalb des SCLC-Bereichs gut durch eine modifizierte Drift-Stromdichte (Gl. 4.6) wiedergegeben werden. Die Kennlinien von dotierten Dioden mit hohen Injektionsbarrieren entsprechen ansatzweise dem Verhalten von zwei entgegengesetzt geschalteten Schottky-Dioden mit entsprechenden Dotierkonzentrationen. Dies wiederum spiegelt den großen Einfluss der Kontakteigenschaften bei kleinen Spannungen wider, da eine Schottky-Diode gerade die Eigenschaften eines Metall/Halbleiter-Kontakts abbildet. Weiter wurde gezeigt, dass bei unzureichend hoher Dotierung eine Verarmung des gesamten Isolators auftreten kann. Dies führt zur Ausbildung eines sublinearen Bereichs in der j - U -Charakteristik. Dagegen konnte auch dargelegt werden, dass durch eine hohe grenzflächennahe Dotierung die Barrierenerniedrigung ausreichend stark sein kann, sodass ein direkter Übergang vom linearen Relaxationsbereich in den quadratisch ansteigenden SCLC-Bereich der j - U -Kennlinien und damit keine Verarmung auftritt.

Der von Neumann et al. [6] entwickelte MF-Ansatz wurde zusätzlich bezüglich des Schottky-Effektes durch eine Fallabfrage und die gegebenenfalls notwendige Korrektur der Randbedingungen wie in [42] zum MMF-Modell erweitert. Unter Verwendung des MMF-Modells werden die Betriebsspannungen wesentlich reduziert und die j - U -Kennlinien werden in ein realistisches Spannungsfenster verschoben. Als Resultat wird beispielsweise der Übergang in das raumladungslimitierte Regime (SCLC) in den Spannungsbereich verschoben, der für OLEDs in der Tat beobachtet wird. Ein Teil dieser Ergebnisse wurde auch in der Publikation von Melzer et al. [59] veröffentlicht.

5 Impedanzmessungen - Frequenzabhängige Simulation von MIM-Dioden

Die elektrische Impedanzspektroskopie ist eine sehr häufig verwendete Charakterisierungsmethode für Halbleiterbauelemente im Allgemeinen und für OHL-Bauelemente im Speziellen [23, 60–64]. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie können Volumeneigenschaften wie dielektrische Konstanten, Leitfähigkeiten, Ladungsträgerbeweglichkeiten oder Gleichgewichtsladungsträgerkonzentrationen bestimmt werden. Sie erlaubt aber auch die Bestimmung von Grenzeigenschaften wie die Kapazität der Grenzfläche [60] oder die Bestimmung der Built-in-Spannung einer Diode. In diesem Kapitel wird das in Kap. 2.3.2 vorgestellte MF-Modell um die zeit- bzw. frequenzabhängige Verschiebungsstromdichte erweitert. Dadurch wird die Simulation von frequenzabhängigen Größen wie Impedanz bzw. Kapazität möglich. Es werden Simulationsergebnisse für intrinsische und dotierte MIM-Dioden vorgestellt und diskutiert.

5.1 Grundlagen der Impedanzspektroskopie

In der am häufigsten verwendeten Messkonfiguration zur Impedanzmessung wird nach Anlegen einer harmonischen Wechselspannung bzw. Induktion eines Wechselstroms mit der Kreisfrequenz ω die Phase und die Amplitude oder der Real- und der Imaginärteil der Strom- bzw. Spannungsantwort gemessen. Kommerzielle Geräte sind heute in der Lage, die Impedanz als Funktion der Frequenz von $f = 1$ mHz hinauf bis zu einigen Megahertz zu bestimmen. Der zu untersuchende Zustand des Bauteils wird durch die konstante Vorspannung U_{dc} eingestellt. Die anliegende Gesamtspannung ist durch Gl. 5.1a gegeben, wobei $U_{ac,0}$ die Amplitude der Wechselspannung, i die imaginäre Einheit ($i^2 = -1$) und t die Zeit sind. Für ausreichend kleine Amplituden der Wechselspannung verhält sich das System linear. Die Stromantwort im eingeschwungenen Zustand wird dann durch Gl. 5.1b mit der Phasenverschiebung $\Theta(\omega)$ zwischen Spannung und Strom beschrieben. Bei rein resistivem Verhalten ist die Phasenverschiebung null

und das System reagiert instantan. Durch kapazitive bzw. induktive Anteile kommt es zu einer negativen bzw. positiven Phasenverschiebung.

$$\hat{U}(t) = U_{dc} + U_{ac,0}e^{i\omega t} \quad (5.1a)$$

$$\hat{I}(t) = I_{dc} + I_{ac,0}e^{i\omega t + i\Theta(\omega)}. \quad (5.1b)$$

Da die Analyse der Signale im Frequenzraum deutlich einfacher ist, werden üblicherweise fouriertransformierte Größen betrachtet. Analog zum realen Widerstand $R = \frac{U_{dc}}{I_{dc}}$ ist die komplexe Impedanz $\hat{Z}(\omega) = \frac{\hat{U}_{ac}(\omega)}{\hat{I}_{ac}(\omega)} = \frac{U_{ac,0}(\omega)}{I_{ac,0}(\omega)}e^{-i\Theta(\omega)}$ als komplexer Widerstand definiert. Die Admittanz, der komplexe Leitwert, beträgt $\hat{Y}(\omega) = \frac{1}{\hat{Z}(\omega)} = \frac{I_{ac,0}(\omega)}{U_{ac,0}(\omega)}e^{i\Theta(\omega)}$.

Da die Betrachtungen weiter unabhängig vom Querschnitt des Bauteils sein sollen, wird die Stromdichte anstelle des Stroms verwendet. Deshalb werden im Folgenden auch Impedanz und Admittanz als Flächengrößen $Z(\omega) = \hat{Z}(\omega) \cdot A$ und $Y(\omega) = \hat{Y}(\omega)/A$ definiert.

5.2 Ableitung des frequenzabhängigen Modells

Zur Simulation der komplexen Impedanz muss zusätzlich zu der Drift-Diffusions-Stromdichte die Verschiebungsstromdichte betrachtet werden, die die Zeitabhängigkeit des Systems trägt. In der Literatur sind bereits einige Ansätze dazu zu finden [65–71]. Der Unterschied zu dem im folgenden Abschnitt entwickelten Modell ist, dass in der Literatur vereinfachende, z.B. SCLC-Randbedingungen angesetzt werden. Hier sollen Kapazitäten mit den in Kap. 2.3.2 vorgestellten statischen Randbedingungen bestimmt werden. Dazu werden zunächst die entsprechenden DGLs und neue Randbedingungen für den frequenzabhängigen Anteil abgeleitet.

5.2.1 Die frequenzabhängige Drift-Diffusions-Gleichung

Die zeitabhängige Stromdichte $j(t)$ setzt sich aus Drift-, Diffusions- und Verschiebungsstromdichte

$$j(t) = e\mu n(x, t) \cdot F(x, t) + \mu kT \cdot n'(x, t) + \epsilon_{org} \epsilon_0 \frac{dF(x, t)}{dt} \quad (5.2)$$

zusammen. Aus der Ladungserhaltung folgt $\nabla j(x) = 0$, sodass j unabhängig vom Ort ist. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann die Stromdichte mit dem Separationsansatz in einen zeitlich konstanten j_{dc} und einen zeitabhängigen Anteil $j_{ac}(t)$

$$j(t) = j_{dc} + j_{ac}(t) \quad (5.3)$$

aufgeteilt werden. Der Separationsansatz kann entsprechend auch für das elektrische Feld und die Ladungsträgerdichte vorgenommen werden

$$F(x, t) = F_{dc}(x) + F_{ac}(x, t) \quad (5.4a)$$

$$n(x, t) = n_{dc}(x) + n_{ac}(x, t). \quad (5.4b)$$

Im Gauss'schen Gesetz, das die Ladungsdichte mit der Ableitung des elektrischen Feldes linear verknüpft, werden die statischen und die zeitabhängigen Terme nicht gemischt. Es gilt deshalb getrennt für die dc- und ac-Komponenten

$$F'_{dc}(x) = \frac{e}{\epsilon_{org} \epsilon_0} (N_d(x) - n_{dc}(x)) \quad (5.5a)$$

$$F'_{ac}(x, t) = \frac{e}{\epsilon_{org} \epsilon_0} n_{ac}(x, t). \quad (5.5b)$$

Da von vollständig ionisierten Dotieratomen ausgegangen wird, ist die Dotierkonzentration $N_d(x)$ zeitlich konstant. Nach Einsetzen des Separationsansatzes für das elektrische Feld und die Ladungsträgerdichte (Gl. 5.4) in die Stromdichte (Gl. 5.2) kann diese in die bekannte, rein statische Drift-Diffusions-Stromdichte und eine zeitabhängige Stromdichte bestehend aus Drift-, Diffusions- und Verschiebungsstromdichte aufgeteilt werden.

$$j_{dc} = e\mu n_{dc}(x) \cdot F_{dc}(x) + \mu kT \cdot n'_{dc}(x) \quad (5.6a)$$

$$j_{ac}(t) = e\mu \left[n_{dc}(x) \cdot F_{ac}(x, t) + n_{ac}(x, t) \cdot F_{dc}(x) + \frac{kT}{e} n'_{ac}(x, t) \right] + \epsilon_{org} \epsilon_0 \frac{dF_{ac}(x, t)}{dt} \quad (5.6b)$$

Unter der Annahme, dass die zeitabhängigen Größen im Vergleich zu den statischen Größen klein sind, wurde der quadratische Störungsterm ($\propto n_{ac}(x, t) \cdot F_{ac}(x, t)$) vernachlässigt. Die Vernachlässigung des quadratisch zeitabhängigen Terms führt dazu, dass bei der Fouriertransformation keine Faltungsintegrale auftreten. Hierbei ist zu beachten, dass für die Rechnung nur eine Stromdichte j_{ac} direkt vorgegeben werden kann, die stets kleiner als die statische Stromdichte j_{dc} ist. Die Ladungsträgerdichten und die Felder werden allerdings nicht direkt vorgegeben. Durch Ausklammern von F_{ac} ist allerdings zu erkennen, dass für die Vernachlässigung der quadratischen Störung lediglich $n_{ac} \ll n_{dc}$ vorausgesetzt werden muss. Da die Ladungsträgerdichte eine positiv definite Größe und somit n_{dc} stets größer null ist, ist dies durch hinreichend kleine n_{ac} in Folge von kleinen ac-Stromdichten stets erfüllbar.

Auf dem Weg zu den gesuchten frequenzabhängigen Gleichungen wird als nächstes Gl. 5.6 fouriertransformiert. Aus der Zeitableitung in der Verschiebungsstromdichte folgt durch die Fouriertransformation der Faktor $i\omega$.

Die komplexe Stromdichte $j_{ac}(\omega)$ ergibt sich damit zu

$$j_{ac}(\omega) = \underbrace{en_{dc}(x)}_{\text{Geschwindigkeitsterm}} \cdot \underbrace{\mu F_{ac}(x, \omega)}_{\text{Dichteterm}} + \underbrace{en_{ac}(x, \omega)}_{\text{Geschwindigkeitsterm}} \cdot \underbrace{\mu F_{dc}(x)}_{\text{Dichteterm}} + \underbrace{\mu kT n'_{ac}(x, \omega)}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{i\omega\epsilon_{org}\epsilon_0 F_{ac}(x, \omega)}_{\text{Verschiebungsstrom}}, \quad (5.7)$$

wobei die einzelnen Beiträge ihrer Herkunft nach beschriftet sind. Die von der Kreisfrequenz abhängigen Größen sind nun komplexe Funktionen. Die x-Abhängigkeiten werden aus Gründen der Übersichtlichkeit im Folgenden nicht mehr explizit aufgeführt. Die Stromdichte kann in eine reelle und eine imaginäre Gleichung

$$\text{Re}[j_{ac}(\omega)] = e\mu \left[n_{dc} \cdot \text{Re}[F_{ac}(\omega)] + \text{Re}[n_{ac}(\omega)] \cdot F_{dc} + \frac{kT}{e} \text{Re}[n'_{ac}(\omega)] \right] - \omega\epsilon_{org}\epsilon_0 \text{Im}[F_{ac}(\omega)] \quad (5.8a)$$

$$\text{Im}[j_{ac}(\omega)] = e\mu \left[n_{dc} \cdot \text{Im}[F_{ac}(\omega)] + \text{Im}[n_{ac}(\omega)] \cdot F_{dc} + \frac{kT}{e} \text{Im}[n'_{ac}(\omega)] \right] + \omega\epsilon_{org}\epsilon_0 \text{Re}[F_{ac}(\omega)] \quad (5.8b)$$

separiert werden. Die Operatoren $\text{Re}[f(\omega)]$ und $\text{Im}[f(\omega)]$ liefern den Real- bzw. den Imaginärteil von $f(\omega)$. Die Mischung von imaginären und realen Anteilen kommt durch die Verschiebungsstromdichte zustande. Aufgelöst nach der Ortsableitung der Dichte ergibt sich zusammen mit dem Gauss'schen Gesetz ein System von komplexen DGLs 1. Ordnung:

$$n'_{ac}(\omega) = \frac{j_{ac}(\omega)}{\mu kT} - \frac{e}{kT} [n_{dc}(x) \cdot F_{ac}(\omega) + n_{ac}(\omega) \cdot F_{dc}] - i \frac{\omega\epsilon_{org}\epsilon_0}{\mu kT} F_{ac}(\omega) \quad (5.9a)$$

$$F'_{ac}(\omega) = -\frac{e}{\epsilon_{org}\epsilon_0} n_{ac}(\omega). \quad (5.9b)$$

Da für die Impedanzspektroskopie nur die Phasenverschiebungen und nicht die absoluten Phasen relevant sind, kann entweder die Phase der Stromdichte oder die der Spannung beliebig vorgegeben werden. Hier bietet es sich an, die Phase der Stromdichte null zusetzen, sodass sie eine rein reelle Größe ist und damit $\text{Im}[j_{ac}(\omega)] = 0$ gilt.

5.2.2 Die frequenzabhängigen Randbedingungen

Im statischen Modell wurden die Randbedingungen aus der Stetigkeit der dielektrischen Verschiebung und des elektrochemischen Potentials abgeleitet. Inwieweit dies auch beim Anliegen einer frequenzabhängigen Störung gilt, muss überprüft werden.

Voraussetzung für die Stetigkeit des elektrochemischen Potentials ist, dass sich an jedem Punkt in der MIM-Diode ein lokales Gleichgewicht ausbilden kann. Dies ist auch Voraussetzung für die Verwendung der Drift-Diffusions-Gleichung, da sonst die Ladungsträger nicht gemäß der Fermi- bzw. der Boltzmann-Verteilung verteilt sind. Bedingung für die Einstellung des lokalen Gleichgewichts ist, dass die Periodendauer $1/2\pi\omega$ der angelegten Störung viel länger ist, als die Zeitskala, auf der die Thermalisierung von Ladungsträgern im OHL erfolgt. Für eine maximale Frequenz von einigen MHz ist das elektrochemische Potential in der gesamten MIM-Diode und damit auch an den Grenzflächen stetig und es gilt

$$E_{F,m}(x_{0,L}, t) = E_{F,org}(x_{0,L}, t) \quad (5.10)$$

Die dielektrische Verschiebung an den Grenzflächen ist nur stetig, wenn sich keine Grenzflächenladung an den Kontakten aufbauen kann. Dies ist dann der Fall, wenn die Zeit zum Überwinden der Barriere größer ist als die Periodendauer der Störung. Die kritische Frequenz f_{krit} für das Überwinden der Injektionsbarriere kann für eine Barrierenhöhe Δ und eine Anklopfate ν_0 über $f_{krit} = \nu_0 \exp(\Delta/kT)$ abgeschätzt werden. Für eine maximale Frequenz von einigen MHz und eine Anklopfate von 10^{15} s^{-1} baut sich an der Grenzfläche bis zu einer Barrierenhöhe von $\approx 0,5 \text{ eV}$ keine Grenzflächenladung auf. Für kleinere Frequenzen sind entsprechend höhere Barrieren erlaubt. Die dielektrische Verschiebung an den Kontakten ist also stetig, wenn $\omega \ll 2\pi f_{krit}$ ist. Dann gilt

$$\epsilon_m \cdot F_m(x_{0,L}, t) = \epsilon_{org} \cdot F_{org}(x_{0,L}, t). \quad (5.11)$$

Mit den Gl. 5.10 und 5.11 folgen dann zu Gl. 2.29 analoge RBs, allerdings nun mit zeitabhängigen Komponenten:

$$\ln \left[-\frac{\epsilon_{org}\epsilon_0}{eN_{eff}} F'(x_{0,L}, t) \right] + \frac{\Delta^\pm}{kT} \mp \frac{\frac{\epsilon_{org}}{\epsilon_m^\pm} e l_{TF}^\pm}{kT} F_{org}(x_{0,L}, t) = \mp \frac{l_{TF}^\pm}{\mu_m n_\infty kT} j(t) \quad (5.12)$$

Der Stromterm auf der rechten Seite wird hierbei vernachlässigt, da er für alle praktisch vorkommenden Fälle klein gegen die übrigen Terme ist.

Wird nun der Separationsansatz aus Gl. 5.4 eingesetzt und die statische Feldableitung im Logarithmus ausgeklammert, so kann für $\frac{F'_{ac}}{F'_{dc}} \ll 1$ die Taylorentwicklung $\ln \left[\left(1 + \frac{F'_{ac}}{F'_{dc}} \right) \right] \approx \frac{F'_{ac}(x_{0,L})}{F'_{dc}(x_{0,L})}$ durchgeführt werden. Diese Näherung gilt, wie bereits bei der Herleitung der zeitabhängigen Gleichungen ausgeführt, für hinreichend kleine Ströme. Sie erlaubt durch die Linearisierung von Gl. 5.12 deren einfache Fouriertransformation zu

$$\frac{F'_{ac}(x_{0,L}, \omega)}{F'_{dc}(x_{0,L})} \mp \frac{\frac{\epsilon_{org}}{\epsilon_m} e l_{TF}^{\pm}}{kT} F_{ac}(x_{0,L}, \omega) = -\frac{\Delta^{\pm}}{kT} \pm \frac{\frac{\epsilon_{org}}{\epsilon_m} e l_{TF}^{\pm}}{kT} F_{dc}(x_{0,L}) - \ln \left[-\frac{\epsilon_{org} \epsilon_0}{e N_{eff}} F'_{dc}(x_{0,L}) \right]. \quad (5.13)$$

Nach der Trennung von frequenzabhängigem und statischem Anteil lässt sich die rechte Seite von Gl. 5.13 als statische Randbedingung identifizieren. Ist die statische RB erfüllt, verschwindet der Teil rechts des Gleichheitszeichens. Nach dem Einsetzen des frequenzabhängigen Gauss'schen Gesetzes ergeben sich für den frequenzabhängigen Teil lineare RBs, die die frequenzabhängigen elektrischen Felder $F_{ac}(x_{0,L}, \omega)$ und die frequenzabhängigen Ladungsträgerdichten $n_{ac}(x_{0,L}, \omega)$ an den Kontakten miteinander verknüpfen:

$$n_{ac}(x_{0,L}, \omega) = \pm n_{dc}(x_{0,L}) \frac{\frac{\epsilon_{org}}{\epsilon_m} e l_{TF}^{\pm}}{kT} F_{ac}(x_{0,L}, \omega). \quad (5.14)$$

Durch Trennung von Real- und Imaginärteil folgen je zwei Randbedingungen an den Punkten x_0 und x_L :

$$\text{Re}[n_{ac}(x_{0,L}, \omega)] = \pm n_{dc}(x_{0,L}) \frac{\frac{\epsilon_{org}}{\epsilon_m} e l_{TF}^{\pm}}{kT} \text{Re}[F_{ac}(x_{0,L}, \omega)] \quad (5.15a)$$

$$\text{Im}[n_{ac}(x_{0,L}, \omega)] = \pm n_{dc}(x_{0,L}) \frac{\frac{\epsilon_{org}}{\epsilon_m} e l_{TF}^{\pm}}{kT} \text{Im}[F_{ac}(\pm x_0, \omega)] \quad (5.15b)$$

Um die Impedanz zu berechnen, müssen die Gleichungen 5.8 bzw. 5.9 zusammen mit den neu abgeleiteten RBs aus Gl. 5.15 numerisch gelöst werden. Die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

5.3 Interpretation der Impedanz in Form von resistiven und kapazitiven Elementen

Die Impedanz lässt sich in verschiedenen Formen darstellen: als Real- und Imaginärteil, als Betrag und Phase oder als resistive und kapazitive Komponente im Bild von einem Widerstand seriell oder parallel zu einem Kondensator. Im Folgenden wird die letztgenannte Form der Interpretation als paralleles RC-Glied für die Analyse der Impedanzen verwendet¹. Die komplexe Im-

¹ Diese Interpretation hat nichts mit der Suche nach einem passenden Ersatzschaltbild zu tun, sondern stellt lediglich eine Darstellungsweise der Impedanz dar.

pedanz eines solchen parallelen RC-Glieds mit der Impedanz eines idealen Widerstands $Z_R = R$ und der einer idealen Kapazität $Z_C = \frac{1}{i\omega C}$ lautet

$$Z(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C} = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - \frac{i\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}. \quad (5.16)$$

Im Umkehrschluss können aus jeder komplexen Impedanz der resistive und der kapazitive Anteil bestimmt werden:

$$C(\omega) = \text{Re} \left[\frac{1}{i\omega Z(\omega)} \right] = -\frac{\text{Im}[Z(\omega)]/\omega}{\text{Re}[Z(\omega)]^2 + \text{Im}[Z(\omega)]^2} \quad (5.17a)$$

$$R(\omega) = -\text{Im}[Z(\omega)]/\text{Re}[Z(\omega)] \cdot \frac{1}{\omega C(\omega)}. \quad (5.17b)$$

Zur Interpretation von Kapazitäten ist der Vergleich mit der geometrischen Flächenkapazität

$$C_{geo} = \frac{\epsilon_{org} \epsilon_0}{L} \quad (5.18)$$

hilfreich. Für eine dielektrische Konstante von $\epsilon_{org} = 3$ und eine Dicke von $L = 100$ nm beträgt die geometrische Flächenkapazität $C_{geo} = 2.655 \cdot 10^{-4}$ F/m². Die Impedanz pro Fläche folgt aus der frequenzabhängigen Spannung und der Stromdichte, wobei die Stromdichte als rein real ($\text{Im}[j_{ac}] = 0$) angesetzt wird.

$$Z(\omega) = \frac{U_{ac}(\omega)}{j_{ac}(\omega)} = \frac{\text{Re}[U_{ac}(\omega)] + i \text{Im}[U_{ac}(\omega)]}{j_{ac}} \quad (5.19)$$

Mit der frequenzabhängigen Spannung $U_{ac}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_{ac}(x, \omega) dx$ ergeben sich Real- und Imaginärteil der Impedanz zu

$$\text{Re}[Z(\omega)] = \frac{\text{Re}[U_{ac}(\omega)]}{j_{ac}} \quad (5.20a)$$

$$\text{Im}[Z(\omega)] = \frac{\text{Im}[U_{ac}(\omega)]}{j_{ac}}. \quad (5.20b)$$

5.4 Simulation und Diskussion von Impedanzmessungen

In diesem Abschnitt wird das in Kap. 5.2 und 5.2.2 aufgestellte, frequenzabhängige Modell auf MIM-Dioden angewendet: Für Dioden mit undotiertem OHL wird i) zur Überprüfung des Modellansatzes eine barrierefreie Diode betrachtet, deren frequenzabhängige Kapazität für hohe Stromdichten mit der analytischen Lösung mit SCLC-Randbedingungen verglichen wird. Weiter werden sowohl ii) intrinsische Dioden als auch iii) homogen dotierte Dioden im niederfrequenten Limit in Abhängigkeit der dc-Spannung betrachtet. Die zusätzlichen Informationen über die Kapazität und ihre Frequenz- und Spannungsabhängigkeiten werden diskutiert und mit den bisher bestimmten statischen Betrachtungen verglichen.

5.4.1 Dioden mit intrinsischem Halbleiter

Das frequenzabhängige Modell wird zunächst auf i) barrierefreie, symmetrische MIM-Dioden mit intrinsischem OHL angewendet. Die Frequenzspektren der berechneten Kapazitäten sind in Abb. 5.1 für hohe Stromdichten von 10^6 A/m^2 und 10^7 A/m^2 zu sehen. Die Kapazität wurde auf die geometrische Flächenkapazität normiert. Für sehr große Frequenzen ist die Beweglichkeit zu klein, als dass innerhalb des Isolators eine Umverteilung der Ladung während einer Periode stattfinden kann. Deshalb werden nur die Elektroden ge- und entladen, sodass die Kapazität der geometrischen Kapazität entspricht. Für Frequenzen kleiner als $1/\tau_{Trans}$ konvergiert die Kapazität gegen $0,75 \cdot C_{geo}$. Dabei ist $\tau_{Transit} = L^2/\mu U$ die Transitzeit. Dieses Verhalten stimmt mit den analytischen Lösungen von Shao et al. [65] und Martens et al. [72] überein. Die analytischen Lösungen nach Martens et al. sind in Abb.5.1 für die entsprechenden Spannungen von 56,9 V und 118 V mit aufgetragen. Sie wurden für raumladungslimitierte Bauteile unter Vernachlässigung von Diffusionseffekten bestimmt. Diese Näherung gilt zwar nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, ist aber für sehr hohe Spannungen gerechtfertigt. Für kleinere Spannungen steigt die Kapazität im Limit kleiner Frequenzen an (s. Abb. 5.2 die Kurve für $\Delta = 0$).

Die simulierten und analytisch bestimmten Frequenzspektren stimmen inklusive der Oszillationen für Frequenzen oberhalb von $3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ bzw. 10^9 s^{-1} sehr gut überein. Die Kurve für die kleinere Stromdichte liegt leicht oberhalb der analytischen SCLC-Lösungen. Bei der höheren Spannung ist die Abweichung dagegen kaum noch sichtbar. Dass die Kurven für die größere Spannung nach rechts verschoben sind, liegt an der kleineren Transitzeit.

Der induktive Einfluss im Bereich unterhalb von $\omega \sim 1/\tau_{Transit}$ lässt sich wie folgt verstehen: In einer raumladungslimitierten Diode kann die ac-Spannung sowohl zu einer Umverteilung der vorhandenen Ladung als auch zur Injektion zusätzlicher Ladung führen. Die Zeitskala für den Aufbau zusätzlicher Raumladung durch injizierte Ladungsträger ist durch die Transitzeit gegeben. Bei Frequenzen unterhalb der inversen Transitzeit erzeugen zusätzlich injizierte Elektronen einen Strom, der relativ zum ac-Stimulus verzögert auftritt. Dies entspricht einem induktiven

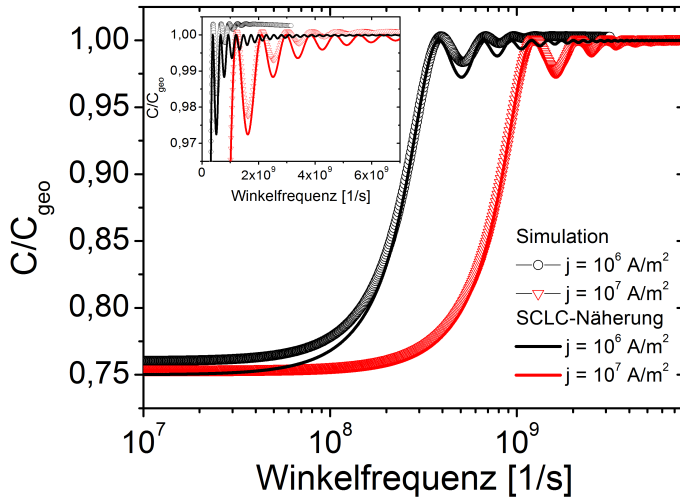


Abbildung 5.1: Kapazitäts-Frequenz-Plot für eine symmetrische Diode mit verschwindenden Injektionsbarrieren bei hohen Stromdichten von 10^6 A/m^2 und 10^7 A/m^2 . Zusätzlich sind die analytischen Lösungen für die entsprechenden Spannungen unter der Annahme von SCLC Randbedingungen und Vernachlässigung der Diffusion analog zu Martens et al. [72] aufgetragen. Die Kapazität ist hier auf die geometrische Kapazität C_{geo} normiert.

Beitrag zur Impedanz. Die Periodendauer, während der die ac-Spannung anliegt, ist bei höheren Frequenzen zu kurz, als dass eine Umverteilung der Raumladung stattfinden kann. Der induktive Beitrag zur Impedanz verschwindet also und es wird eine Kapazität in Höhe der geometrischen Kapazität gemessen.

Neben der Frequenz kann auch die angelegte Spannung U_{dc} und damit der untersuchte statische Zustand der Diode variiert werden. Die Kapazitätsverläufe für symmetrische Dioden ohne Dotierung ii), Barrierenhöhen zwischen 0 und 0,4 eV und einer Frequenz von $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ sind in Abb. 5.2 in Abhängigkeit der dc-Spannung aufgetragen. Die dazugehörigen Strom-Spannungskennlinien (Abb. 4.7) und Ladungsträgerdichteverteilungen im thermodynamischen Gleichgewicht (Abb. 4.1(a)) wurden bereits in Kap. 4.2.1 diskutiert. Die verwendete Frequenz von $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ liegt im niederfrequenten Limit, da $1/\tau_{Transit} \ll \omega$ auch für die kleinste Spannung von 2 mV erfüllt ist.

Unabhängig von den Barrierenhöhen konvergieren die Kapazitäten für hohe Spannungen gegen einen Wert von $0,75 \cdot C_{geo}$. Für Spannungen unterhalb von 50 V ist die Diode mit Barrieren von 0,4 eV injektionslimitiert, sodass die Kapazität der geometrischen Kapazität entspricht. Die Kapazitäten von den Bauteilen mit kleineren Barrieren sind unterhalb einer Spannung von $\sim 0,1 \text{ V}$ größer als die geometrische Kapazität. Dies liegt daran, dass wegen den niedrigen Injektionsbarrieren Ladungsträger in den Halbleiter eindiffundieren und so durch hohe Ladungsträgerdichten in den Randbereichen leitfähige Bereiche entstehen. Der schwach leitfähige Teil in der Mitte der Dioden ist dadurch schmaler als die Isolatorstärke L , was sich in vergrößerten Kapazitäten widerspiegelt. Die barrierefreie Diode hat mit $C = 1,28 \cdot C_{geo}$ die größte Kapazität, die einer äquivalenten Dicke von $d = 78 \text{ nm}$ entspricht. Die Dioden mit Barrieren von 0,25 eV und 0,3 eV weisen zwischen 0,1 V und 10 V ein Kapazitätsminimum unterhalb der geometrischen Kapazität auf. Dies ist auf den induktiven Effekt des Aufbaus von zusätzlicher Raumladung zurück zu führen. Dabei soll beachtet werden, dass Ladungsträger in einer intrinsischen Diode

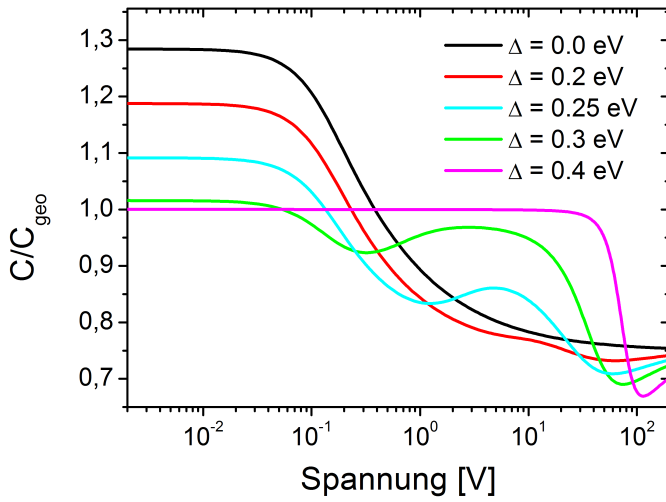
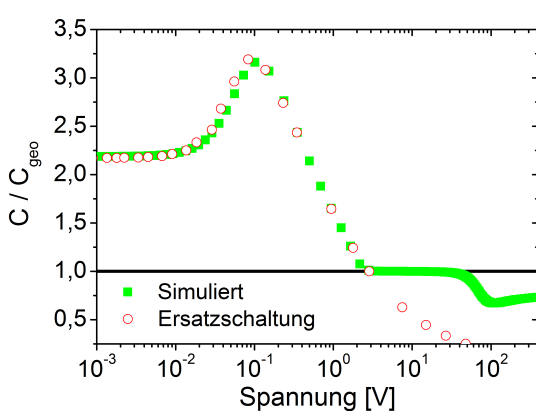


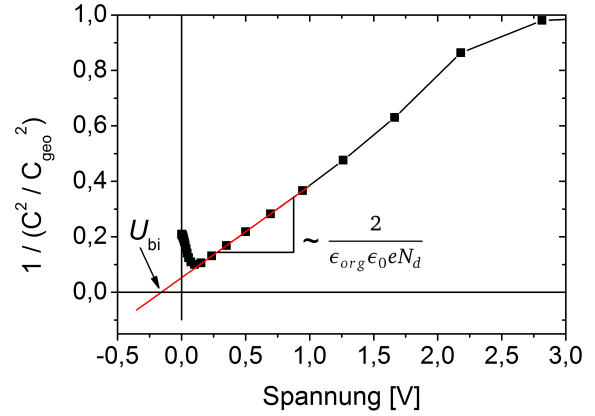
Abbildung 5.2: Spannungsabhängige Kapazitäten für intrinsische, symmetrische Dioden mit Injektionsbarrieren von 0, 0,2, 0,25, 0,3 und 0,4 eV. Die Kapazität ist bei einer Anregung mit $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ bestimmt und ist auf die geometrische Kapazität C_{geo} normiert.

grundsätzlich Raumladung darstellen. In dem Spannungsbereich, in dem sich das Minimum ausbildet, wird aus der symmetrischen, u-förmigen Ladungsträgerdichteverteilung eine asymmetrische Verteilung. Dessen Minimum wird in Richtung des injizierenden Kontakts verschoben. Dabei erhöhen sich gleichzeitig die mittlere Dichte und auch das Minimum selbst. Dieser Effekt ist auch in den j - U -Kennlinien aus Abb. 4.7 sichtbar. Das lokale Minimum in der Kapazität korreliert mit dem Bereich des superlinearen Anstiegs in den j - U -Kennlinien, wo bei den genannten Barrieren eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Erhöhung der Ladungsträgerdichte auftritt. Dies hat allerdings nichts mit der Barrierenerniedrigung zu tun, da der Übergang in den j - U -Kennlinien auch für eine konstante Dichte an den Kontakten auftritt (vgl. Abb. 4.6(b)).

Erst bei Spannungen von einigen 10 bis 100 V setzt die Barrierenerniedrigung entsprechend $\Delta - \Delta_{\text{eff}} = \frac{\epsilon_{\text{org}}}{\epsilon_m} e l_{TF}^- F^-(0)$ merklich ein und die Elektronendichte in den Dioden erhöht sich deutlich. Ausgehend von einer über das OHL-Volumen hinweg gleichmäßigen Elektronendichte wird in diesem Bereich die Dichte am injizierenden Kontakt zunehmend erhöht. Die Elektronendichteverteilung nähert sich mit steigender Spannung an die für den SCLC-Bereich typische $1/\sqrt{x}$ Abhängigkeit an. Der dadurch bewirkte Aufbau von mehr Raumladung mit asymmetrischem Profil führt zu einer weiteren Reduktion der Kapazität. Für Barrieren $\geq 0,2 \text{ eV}$ treten bei Spannungen zwischen 60 und 100 V globale Kapazitätsminima mit Werten $< 0,75 \cdot C_{geo}$ auf, die mit den Wendepunkten in den j - U -Kennlinien korrelieren. Offenbar ist der induktive Beitrag im Bereich zunehmend asymmetrisch werdender Ladungsträgerdichteverteilungen noch stärker als im SCLC-Limit. Dazu passt auch die Reduzierung des Kapazitätsminimums mit steigender Barrierenhöhe, wobei der Einfluss durch die Barrierenerniedrigung größer und der Übergang vom injektionslimitierten in den raumladungslimitierten Bereich schärfer wird. Alternativ könnte es auch an der Form der Ladungsträgerdichteverteilung liegen, die für größere Barrieren stärker von der $1/\sqrt{x}$ -Abhängigkeit im idealen SCLC-Bereich abweicht.



(a)



(b)

Abbildung 5.3: C - U -Charakteristik (a) einer mit $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ dotierten Diode mit Barrieren von jeweils 0,4 eV und $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$. Neben der simulierten Kapazität ist auch die Kapazität der Ersatzschaltung, bestehend aus zwei entgegengesetzt geschalteten Schottky-Dioden in Serie, aufgetragen. Die inverse quadratische normierte Kapazität aus der Simulation ist in (b) gegen die Spannung dargestellt. Aus dem Schnittpunkt mit der x -Achse folgt die Built-in-Spannung und aus der Steigung die Dotierkonzentration.

5.4.2 Dioden mit dotiertem Halbleiter

Beispielhaft für dotierte Dioden soll hier die spannungsabhängige Kapazität einer iii) symmetrischen Diode mit Barrieren von 0,4 eV und einer homogenen Dotierung des Isolators mit $N_d = 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ diskutiert werden. Wie schon im Abschnitt zuvor wird die Impedanzsimulation im niederfrequenten Limit mit einer Frequenz von $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ durchgeführt. Die zugehörigen Strom-Spannungs-Kennlinien und Ladungsträgerdichteverteilungen im statischen Gleichgewicht wurden bereits im Kap. 4.2.2 diskutiert. Die aus dem Impedanzmodell folgende C - U -Kennlinie (Abb. 5.3(a)) zeigt für Spannungen $< 10 \text{ mV}$ eine konstante Kapazität von $C = 2,2 \cdot C_{\text{geo}}$. Die gegenüber der geometrischen Kapazität erhöhte Kapazität erklärt sich durch einen Blick auf die Ladungsträgerdichteverteilung: Es existieren an den beiden Kontakten Raumladungszonen, wie es in Abb. 4.4 dargestellt ist. Im Bereich kleiner Spannungen sind die Ausdehnungen der Raumladungszonen für symmetrische Kontakte an injizierendem und ejizierendem Kontakt gleich groß. In dem Bereich entspricht die simulierte Kapazität zwei hintereinander geschalteten Kapazitäten mit Ausdehnungen entsprechend der Weiten der Raumladungszonen $d = w_{\text{RLZ}}$. Die Kapazität $C = 2,2 \cdot C_{\text{geo}}$ entspricht dabei einer Ausdehnung der Verarmungszonen von $d = 22,7 \text{ nm}$.

Das Heranziehen des Vergleichs mit dem Verhalten von zwei entgegengesetzt geschalteten Schottky-Dioden erscheint auch bei den kapazitiven Eigenschaften als sinnvoll, da dadurch bereits eine gute Näherung der statischen j - U -Kennlinien der homogen dotierten Dioden erzielt werden konnte. Die Kapazität einer Schottky-Diode ist durch $C_{\text{Schottky}} = \sqrt{\frac{2\epsilon_{\text{org}}\epsilon_0}{eN_d} \cdot (U_{K0} - U_{\text{ext}})}$

mit der externen Spannung U_{ext} und der Kontaktspannung U_{Ko} gegeben [23]. Die Spannungen $U_{ext} = U_{for}$ bzw. $U_{ext} = -U_{re}$ werden wie in Kap. 4.2.2 bestimmt. Nach Gl. 4.7 beträgt w_{RLZ} für $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ in der Tat 23 nm, passend zu den aus der Gesamtkapazität ermittelten 22,7 nm. Mit steigender Spannung U_{dc} werden auch resistive Eigenschaften relevanter und die Ersatzschaltung muss durch jeweils parallele Widerstände zu zwei RC-Gliedern in Serie erweitert werden. Die Kapazität steigt mit der Spannung bis $U \sim 0,1 \text{ V}$ auf einen Maximalwert von $3,2 \cdot C_{geo}$. Dies wird durch die Verschmälerung der Verarmungszone am ejizierenden Kontakt und die daraus folgende vergrößerte Kapazität verursacht (s. Abb. 4.9). Die Verarmungszone am injizierenden Kontakt wird nur minimal vergrößert und bewirkt wegen $C \propto 1/d$ nur eine geringe Reduktion der Kapazität dort.

Mit weiter steigender Spannung reduziert sich der Widerstand des Bereichs am ejizierenden Kontakt, sodass die Kapazität dort schließlich kurzgeschlossen wird. Die steigende Sperrspannung vergrößert gleichzeitig die Raumladungszone am injizierenden Kontakt, wodurch die Gesamtkapazität verringert wird. Dies geschieht im Spannungsfenster zwischen 0,1 und 3 V. Bei $U \approx 3 \text{ V}$ ist die komplette Diode entleert und die Kapazität nimmt den Wert C_{geo} an. Ab 50 V ist in der j - U -Kennlinie (Abb. 4.8) ein steiler Anstieg zu beobachten, der mit dem Abfall der Kapazität unter die geometrische Kapazität korreliert. In diesem Bereich wird durch die einsetzende Barrierenerniedrigung der Aufbau von Raumladung ermöglicht. Das Kapazitätsminimum wird bei einer Spannung von $U_{dc} \sim 100 \text{ V}$ erreicht und liegt hier bei $C = 0,66 \cdot C_{geo}$ am Wendepunkt der j - U -Kennlinie, wie es auch bei der intrinsischen Dioden mit $\Delta = 0,4 \text{ eV}$ der Fall war. Für weiter ansteigende Spannungen konvergiert die Kapazität wiederum gegen $3/4 \cdot C_{geo}$.

Eine übliche Methode zur Bestimmung von Dotierkonzentrationen beruht auf der spannungsabhängigen Impedanzmessung. Aus der Theorie der Schottky-Dioden folgt der Zusammenhang,

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_{org}\epsilon_0 e N_d} (U_{Ko} - U), \quad (5.21)$$

aus dem die Dotierung und die Built-in-Spannung für einen Metall/Halbleiter-Übergang abgelesen werden können. Allerdings hat jede Diode zwei Metall/OHL-Kontakte die nicht isoliert voneinander betrachtet werden dürfen, wie es bei der Diskussion der j - U -Kennlinien und C - U -Kennlinien gezeigt wurde. Dies hat Auswirkungen auf die Extraktion von Parametern über den C - U -Zusammenhang aus Gl. 5.21. Die hier betrachtete Diode besitzt keine Built-in-Spannung, sodass nach Gl. 5.21 im $1/C^2(U)$ -Plot ein Nulldurchgang bei $U = 0 \text{ V}$ zu erwarten ist. Wird die aus der Simulation ermittelte Kapazität entsprechend aufgetragen (s. Abb. 5.3(b)), so hat die auftretende Gerade zwar wie erwartet eine Steigung von $\frac{2}{\epsilon_{org}\epsilon_0 e N_d}$, der Achsenabschnitt beträgt allerdings 0,16 V. Dies entspricht der Kontaktspannung, also der Differenz in den elektrochemischen Potentialen von Kathodenmaterial und dotiertem Isolator. Durch den Achsenabschnitt wird also nicht die Built-in-Spannung wiedergegeben. Demzufolge müssen derartige Rück-

schlüsse mit Vorsicht betrachtet bzw. durch Simulationen überprüft und korrigiert werden. Es lässt sich mit dieser Methode in der Konstellation von symmetrischen Barrieren allerdings die Kontaktspannung bestimmen. Vorsicht ist hierbei insofern geboten, als dass sowohl die Kontaktspannung als auch die Built-in-Spannung die Lage des Achsenabschnitts beeinflussen.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde zusätzlich zur Drift- und Diffusionsstromdichte die Verschiebungsstromdichte eingeführt. Mit Hilfe eines Separationsansatzes konnten die linearisierte Drift-Diffusions-Gleichung sowie die Poisson-Gleichung fouriertransformiert werden. Außerdem wurden zeitabhängige, linearisierte Randbedingungen abgeleitet. So können nun sowohl frequenzabhängige als auch spannungsabhängige Impedanzsimulationen durchgeführt werden. Damit konnte sowohl der Übergang zur geometrischen Kapazität im Limit hoher Frequenzen als auch der Übergang zu durch Raumladung reduzierten Kapazitäten, wie sie aus der Literatur bekannt sind, abgebildet werden. Es wurden Beispiele für Dioden mit intrinsischem und dotiertem OHL diskutiert und Korrelationen zu den entsprechenden j - U -Kennlinien abgeleitet. Wie bereits bei den statischen j - U -Charakteristika konnte für das Beispiel einer dotierten Diode unterhalb des SCLC-Bereichs eine gute Reproduktion der Ergebnisse durch die Ersatzschaltung von zwei entgegengesetzt geschalteten Schottky-Dioden erzielt werden.

Weiterhin wurde gezeigt, dass die Extraktion von Built-in-Spannungen nach dem Schottky-Modell mittels C - U -Messungen kritisch zu betrachten ist, da auch für $U_{bi} = 0$ ein endlicher Achsenabschnitt in der $1/C^2(U)$ -Auftragung abgelesen werden konnte. Dieser endliche Wert resultierte aus der Kontaktspannung zwischen injizierender Elektrode und dotiertem organischen Halbleiter, spiegelt also nicht das vorherrschende Built-in-Potential wider. Demzufolge müssen derartige Rückschlüsse mit Vorsicht betrachtet bzw. durch Simulationen überprüft und korrigiert werden.



6 Tunnelprozesse im Rahmen des Drift-Diffusions-Modells

Bei der Betrachtung von stark dotierten Dioden traten sehr schmale Injektionsbarrieren auf (s. Abb. 4.10(b)). Dies wirft die Frage auf, ob bei der Injektion nicht auch Tunnelprozesse eine Rolle spielen könnten. Um dem nachzugehen, wird das Drift-Diffusions-Modell um eine Tunnelkomponente zur Injektion erweitert. Es wird dazu ein Ausdruck für die Tunnelstromdichte j_{Tun} abgeleitet und anschließend für einen Elektroden/OHL-Kontakt spezifiziert. Schließlich werden j - U -Kennlinien unter Einfluss von Tunnelinjektion berechnet und eine Parameteranpassung an experimentelle Daten vorgenommen.

Das bisher diskutierte Drift-Diffusions-Modell beschreibt zusammen mit den abgeleiteten Randbedingungen die Kontaktbildung ausschließlich über die thermische Injektion von Ladungsträgern. Mögliche Tunnelphänomene bei der Injektion über eine Grenzfläche zwischen zwei Materialien werden dagegen nicht abgebildet. Das Tunneln im Rahmen des Hoppingtransports innerhalb eines OHLs wird im Drift-Diffusions-Modell bereits näherungsweise durch die phänomenologische, effektive mittlere Beweglichkeit μ beschrieben.

Deshalb wird in diesem Kapitel der Ansatz verfolgt, für die Injektion von Ladungsträgern quantenmechanisches Tunneln als zusätzliche Stromkomponente in das phänomenologische Drift-Diffusions-Modell zu integrieren. Dabei soll die Selbstkonsistenz des Modells beibehalten werden. Mit der Gesamtstromdichte j_{Ges} , die sich aus der Drift-Diffusions-Stromdichte j_{DD} und der Tunnelstromdichte j_{Tun} zusammensetzt, folgt aus dem Prinzip der Ladungserhaltung

$$\frac{dj_{Ges}}{dx} = \frac{dj_{Tun}(x)}{dx} + \frac{dj_{DD}(x)}{dx} = 0. \quad (6.1)$$

Die Stromkomponenten j_{DD} und j_{Tun} sind nun ortsabhängig. Damit kann an jedem Ort sowohl Stromtransport durch Drift und Diffusion als auch durch Tunnelinjektion auftreten.

6.1 Ableitung des Tunnelinjektionsstroms

In diesem Abschnitt wird nun ein Ausdruck für die Tunnelstromdichte j_{Tun} abgeleitet. Die Stromdichte ist durch die Ladung definiert, die ein Flächenelement pro Zeit passiert, und hat die Einheit $[A/m^2]$. Der Definition folgend ergibt sich die Tunnelstromdichte durch ein Flächenelement aus allen Tunnelprozessen, die diese Fläche pro Zeiteinheit durchqueren. Bei Beschränkung auf

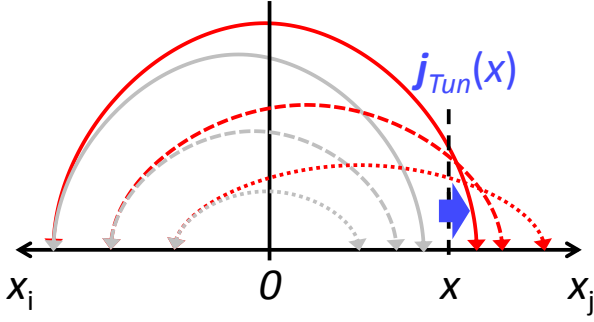


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Tunnelprozesse zwischen verschiedenen Punkten x_i und x_j über die Grenzfläche bei $x = 0$. Zur Tunnelstromdichte $j_{Tun}(x)$ tragen alle Hüpfprozesse bei, für die $x_j > x$ gilt. Diese sind rot, die Transfers, die keinen Beitrag zur Tunnelstromdichte liefern, sind grau dargestellt.

die Tunnelinjektion an einer Grenzfläche ergibt sich die Tunnelstromdichte $j_{Tun}(x)$ am Ort x wie folgt: Sie besteht aus der Summe aller Tunnelprozesse zwischen der einen Schicht und der anderen Schicht, die über den Punkt x hinausgehen. Sie beträgt

$$j_{Tun}(x) = -e \int_0^{\infty} \left(\int_x^{\infty} R(x_i, x_j) dx_j \right) dx_i \quad (6.2)$$

wobei die Schicht links von der Grenzfläche mit dem Index i und die rechts von der Grenzfläche mit dem Index j bezeichnet wird. $R(x_i, x_j)$ ist die Nettotunnelrate zwischen den Punkten x_i und x_j und ergibt sich aus der Differenz von Hin- und Rücksprüngen. x_i und x_j sind die jeweiligen Abstände der Zustände von der Grenzfläche. Die Beiträge zur Tunnelstromdichte j_{Tun} am Ort x sind in Abb. 6.1 skizziert. Da der Ort x die untere Grenze des zweiten Integrals festlegt, ist der Tunnelstrom über die Grenzfläche am Kontakt maximal und nimmt mit zunehmendem Abstand x vom Kontakt ab.

Zur Bestimmung der Tunnelstromdichte ist also die Kenntnis der Nettotunnelrate $R(x_i, x_j)$ notwendig. Da Tunneln stets ein isoenergetischer Prozess ist, handelt es sich um thermisch aktivierte Tunnelprozesse zwischen den beteiligten Zuständen. Zunächst wird die Übergangswahrscheinlichkeit für bereits aktivierte Zustände, die Transmission, betrachtet. Diese kann durch die WKB-Approximation (benannt nach Wentzel, Kramers und Brillouin) [23, 73, 74] abgeschätzt werden. Die Transmissionswahrscheinlichkeit T einer ebenen Welle durch einen Potentialwall wird aus der Betrachtung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten auf den beiden Seiten eines Potentialwalls zwischen den Punkten x_i und x_j abgeleitet.

$$T \approx \exp \left[-2 \int_{x_i}^{x_j} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (V(x) - E_{0,ein})} dx \right] \quad (6.3)$$

Dabei wird, wie von Fathollahi et al. [75], eine mögliche Reflexion der Welle im Anschluss an den Transmissionsprozess vernachlässigt. T hängt von der Energie $E_{0,ein}$ der einlaufenden Welle,

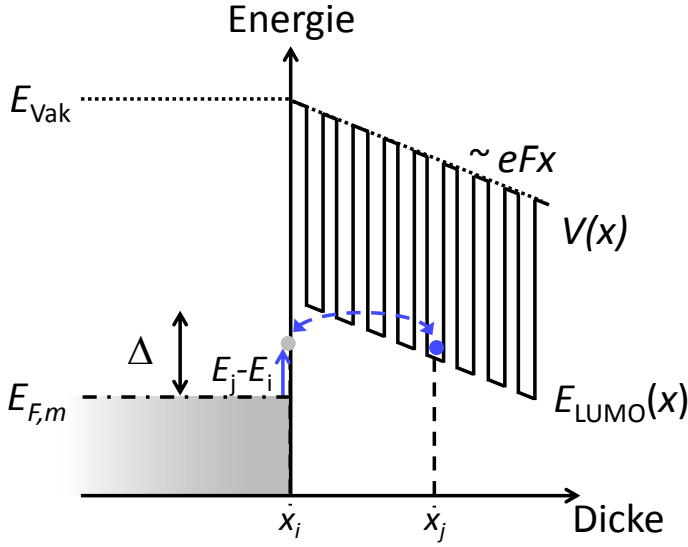


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des Potentialwalls $V(x)$ zwischen den Zuständen x_i an der Metalloberfläche und x_j im OHL-Volumen für einen Metall/OHL-Kontakt unter Anwesenheit eines externen Feldes F . Für den Übergang ist im Metall eine thermische Aktivierung der Ladungsträger um $E_j - E_i$ notwendig. Die schmalen Potentialtöpfe im OHL spiegeln den lokalisierten Charakter der Ladungsträger wider.

der ortsabhängigen Höhe der Potentialbarriere $V(x)$ sowie der effektiven Masse m^* ab. Übertragen auf einen organischen Halbleiter entspricht die Lage des Transportzustands für Elektronen der Lage des LUMO. Es gilt also $E_{0, \text{ein}} = E_{\text{LUMO}}$. Die lokalisierten Zustände von Ladungsträgern im OHL spiegeln sich in hohen Potentialbarrieren zwischen den einzelnen Zuständen wider. Die Potentialbarriere $V(X)$ eines Metall/OHL-Kontakts ist in Abb. 6.2 schematisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Potentialwall nicht durch den Verlauf des LUMOs gegeben ist, sondern eher durch das Vakuumniveau definiert ist.

Die Form der Potentialbarrieren zwischen den Molekülen im OHL wird durch die Wechselwirkungen im OHL bestimmt. Im Fall eines schwachen Überlapps zwischen den Zuständen entspricht $V(x)$ ungefähr dem Vakuumlevel E_{vak} . Die Differenz $V(x) - E_{0, \text{ein}}$ ist dann durch die Austrittsarbeit E_A des OHLs, die aus dem Verlauf des elektrischen Potentials und der Ladungsträgerdichte bekannt ist, gegeben. Mit dieser Annahme soll nun die Transmissionswahrscheinlichkeit T bestimmt werden. Ohne angelegte äußere Spannung bildet $V(x)$ näherungsweise eine Rechteckbarriere, sodass der Integrand in Gl. 6.3 konstant ist. Durch Ausführen des Integrals in Gl. 6.3 kommt so lediglich ein Faktor $r_{i,j}$ hinzu, der dem Abstand zwischen den Zuständen entspricht. Der konstante Exponentialterm wird als inverser Lokalisationsradius $\gamma = \sqrt{2m^*E_A/\hbar^2}$ interpretiert, sodass sich der Ausdruck für die Transmissionswahrscheinlichkeit zu $T = \exp(-2\gamma r_{i,j})$ vereinfacht. Wird für m^* die freie Elektronenmasse und für E_A eine typische Austrittsarbeit von 3 eV [20] eingesetzt, so ergibt sich $\gamma \approx 9 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$, was einem Lokalisationsradius von $R_0 = 1/\gamma \approx 1 \text{ \AA}$ entspricht.

Durch das Anlegen einer äußeren Spannung werden die Energieniveaus verkippt und die Barriere wird für niedrige Ladungsträgerdichten dreiecksförmig. Es muss überprüft werden, inwiefern die Rechtecknäherung dann noch gerechtfertigt ist. Ein mittleres Feld F ergibt, wie in Abb. 6.4 dargestellt, einen Potentialabfall $\Delta E = eFr_{i,j}$ zwischen den Zuständen. Für große Felder und große Abstände kommt es also zu einer nennenswerten Veränderung der Potentialbarriere.

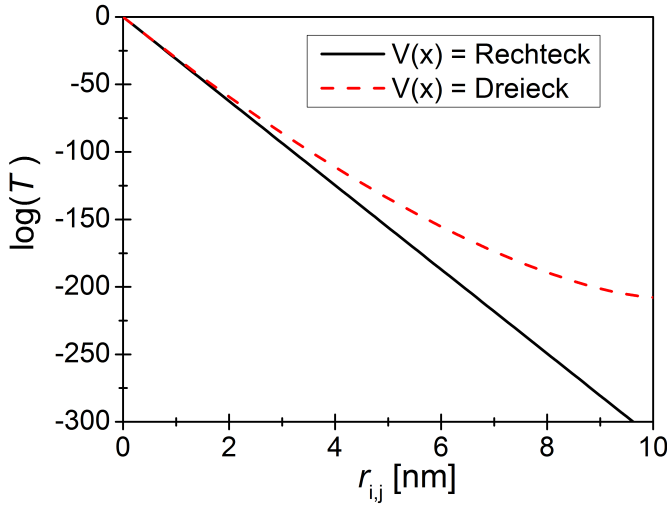


Abbildung 6.3: Entwicklung von $\log(T)$ in Abhängigkeit von dem Abstand $r_{i,j}$ unter der Annahme einer Rechteckbarriere bzw. einer Dreiecksbarriere für die Potentialbarriere $V(x)$, eine externe Spannung von 30 V und eine Elektronenaffinität $E_A = 3$ eV. Die Abweichung steigt mit der Weite des Sprungs, wobei aber gleichzeitig die Transmission fällt.

Um die Auswirkungen der Näherung einer Rechteckbarriere anstelle einer Dreiecksbarriere einschätzen zu können, wurde $\log(T)$ in Abb. 6.3 für eine rechteckige und für eine dreiecksförmige Potentialbarriere in Abhängigkeit von $r_{i,j}$ aufgetragen. Dabei wurde ein Feld $F = U/L$ entsprechend einer hohen Spannung von 30 V und einer Diodendicke von $L = 100$ nm angesetzt. Die Abweichung steigt mit zunehmendem Abstand $r_{i,j}$. In dem Bereich, in dem der Fehler durch die Rechtecknäherung groß wird, ist die Transmission sehr klein relativ zur Transmission bei kleinen $r_{i,j}$, für die der Fehler klein ist. Somit ist der Einfluss durch die Näherung einer rechteckigen Potentialbarriere für die gesamte Tunnelstromdichte vernachlässigbar klein. Die Potentialbarriere $V(x)$ kann also auch bei Anliegen einer äußeren Spannung als rechteckig angenommen werden.

Für die thermische Aktivierung durch Phononen wird für Aufwärtssprünge die Boltzmann-Näherung verwendet und für Abwärtssprünge angenommen, dass die Energie stets an das Phononenbad abgegeben werden kann. Dies führt letztlich zu einer Übergangsrate $\nu_{i \rightarrow j}$

$$\nu_{i \rightarrow j} = \nu_0 e^{-2\gamma r_{i,j}} \begin{cases} e^{-\frac{E_j - E_i}{kT}}, & E_j > E_i \\ 1, & E_j \leq E_i \end{cases} \quad (6.4)$$

zwischen einem besetzten Zustand i und einem unbesetzten Zustand j , die der von Miller und Abrahms [10] entspricht (s. auch Gl. 2.2). Der Vorfaktor ν_0 ist durch die Anklopfrate (engl.: *attempt-to-escape frequency*) gegeben. Der erste, abstandsabhängige Exponentialterm beschreibt die Transmissionswahrscheinlichkeit. Die Fallunterscheidung mit einem zweiten Exponentialterm beschreibt die energieabhängige Wahrscheinlichkeit für die thermische Aktivierung.

Da die Zustände im statischen Gleichgewicht mit einer Wahrscheinlichkeit $f(E)$ besetzt bzw. unbesetzt sind, muss zusätzlich die Besetzungswahrscheinlichkeiten $f(E)$ zur Bestimmung der Übergangsraten berücksichtigt werden. Dazu wird nun der Übergang zwischen zwei infinitesimalen Volumenelementen dV_i und dV_j an den Punkten x_i und x_j betrachtet, die jeweils mit

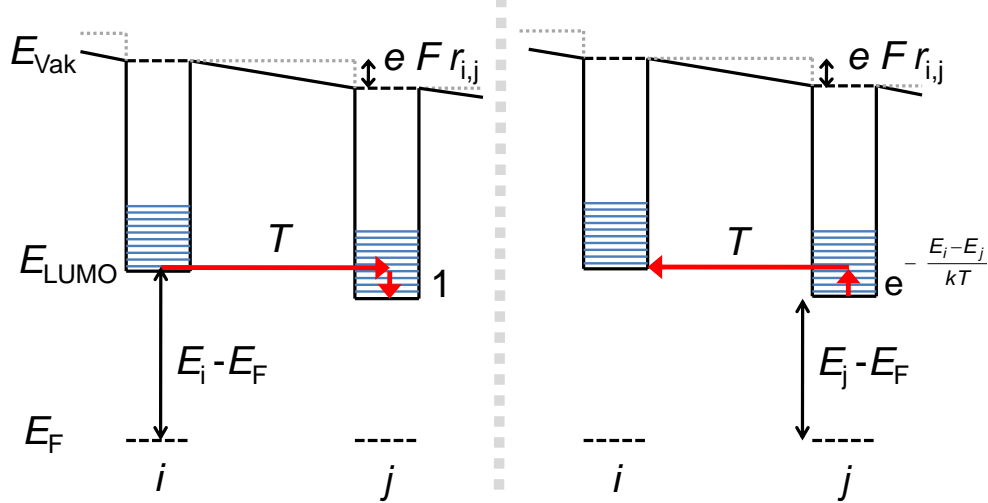


Abbildung 6.4: Energielandschaft von zwei Zuständen mit dem Abstand $r_{i,j}$ in einem äußeren elektrischen Feld F . Beim Abwärtssprung (links) findet der Transmissionsprozess von Zustand i nach j statt und dann auf Zustand j die Relaxation durch Energieabgabe an das umgebende Phononenbad. Für den Aufwärtssprung (rechts) bedarf es zuerst einer thermischen Aktivierung. Erst anschließend kann die Transmission stattfinden.

der Wahrscheinlichkeit $f(E_i)$ bzw. $f(E_j)$ besetzt sind. Es können sowohl Sprünge von i nach j ($i \rightarrow j$) als auch von j nach i ($j \rightarrow i$) auftreten, die durch die differentiellen Übergangsraten

$$d\tilde{R}_{i \rightarrow j} = \nu_{i \rightarrow j} N_{\text{eff},i} f(E_i) dV_i \cdot N_{\text{eff},j} (1 - f(E_j)) dV_j \quad (6.5)$$

$$d\tilde{R}_{j \rightarrow i} = \nu_{j \rightarrow i} N_{\text{eff},j} f(E_j) dV_j \cdot N_{\text{eff},i} (1 - f(E_i)) dV_i \quad (6.6)$$

beschrieben werden. Die Zahl der besetzten Zustände wird durch $N_{\text{eff}} f(E) dV$ und die der unbesetzten durch $N_{\text{eff}} (1 - f(E)) dV$ bestimmt. In der verwendeten Boltzmann-Näherung ist die Wahrscheinlichkeit, einen unbesetzten Zustand vorzufinden, ungefähr eins. Damit vereinfacht sich der Ausdruck für die Zahl der unbesetzten Zustände zu $N_{\text{eff}} dV$. Die Besetzungswahrscheinlichkeit am Punkt x_i ist durch $f(E_i) = \exp[-(E(x_i) - E_F(x_i))/kT]$ gegeben. Ist $E_i > E_j$, so ist keine thermische Aktivierung für den $i \rightarrow j$ - Sprung notwendig. Die für den entgegengesetzten Sprung $j \rightarrow i$ relevante Besetzungswahrscheinlichkeit beträgt $f(E_j) = \exp[-(E(x_j) - E_F(x_j))/kT]$. Die Wahrscheinlichkeit für die thermische Aktivierung von einem besetzten Zustand mit der Energie E_j auf das höhere Energieniveau E_i wird nach Gl. 6.4 durch die Energiedifferenz der Zustände bestimmt und beträgt $\exp[(E_i - E_j)/kT]$. Für eine vereinfachte Ausdrucksweise werden im Folgenden die Besetzungswahrscheinlichkeit und die Wahrscheinlichkeit für die thermische Aktivierung zusammengefasst. Diese Wahrscheinlichkeit wird

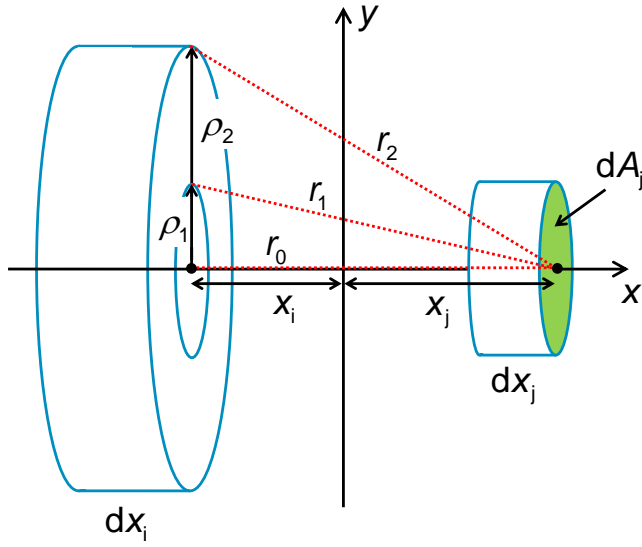


Abbildung 6.5: Die Tunnelrate $R(x_i, x_j)$ pro Flächenelement dA_j ergibt sich aus der Integration über alle Pfade mit Ursprung in der y - z -Ebene am Punkt x_i und dem Zielort x_j . Mit steigendem radialen Abstand ρ_i steigt auch die Tunnelndistanz $r_{i,j}$, wie es hier für $\rho_0 = 0$ sowie $\rho_{1,2}$ und entsprechende $r_{0,1,2}$ skizziert ist.

durch $f(x_i) = \exp[-(E_{i,j} - E_{F,i})/kT]$ mit der Energie $E_{i,j} = \max(E_i, E_j)$ ausgedrückt (vgl. Abb. 6.4). Die differentielle Nettoübergangsrate $d\tilde{R}_{i,j} = d\tilde{R}_{i \rightarrow j} - d\tilde{R}_{j \rightarrow i}$ wird dann zu

$$d\tilde{R}_{i,j} = v_0 N_{\text{eff},i} N_{\text{eff},j} e^{-2\gamma r_{i,j}} [f(x_i) - f(x_j)] dV_i dV_j. \quad (6.7)$$

Da die Besetzungswahrscheinlichkeiten von den relativen Lagen der Fermi-Niveaus zu den Transportzuständen an den am Sprung beteiligten Molekülen abhängt, sind die Sprünge durch die nicht lokale Differenz der Fermi-Niveaus bedingt.

Das Modell soll zwar weiter eindimensional bleiben, um die x -abhängige Übergangsrate zu erhalten, muss dafür allerdings eine Integration über die zu x senkrechte Ebene durchgeführt werden. Auf Grund der Translationssymmetrie in der y - z -Ebene gibt es keine Nettotunnelrate innerhalb der Ebene. Allerdings ist die Übergangsrate abstandsabhängig und damit für ein festes dV_j von der Position des Volumenelements dV_i in der y - z -Ebene abhängig. Aus Symmetriegründen wird für die weitere Betrachtung eine Transformation in Zylinderkoordinaten vorgenommen. Der laterale Abstand zwischen \vec{x}_i und \vec{x}_j wird durch den Radius ρ_i bezeichnet, sodass der Gesamtabstand $r_{i,j} = \sqrt{(x_i + x_j)^2 + \rho_i^2}$ beträgt und die Transmissionswahrscheinlichkeit nun auch von ρ_i abhängt (s. Abb. 6.5). Durch die Koordinatentransformation und nach der Integration über den Winkel kommt auf Grund der Radialsymmetrie die Determinante der Transformationsmatrix $2\pi\rho_i$ als Faktor hinzu. Da nicht der Gesamtstrom, sondern die Stromdichte berechnet werden soll, wird die Rate auf das Flächenelement dA_j bezogen. Die differentielle Übergangsrate pro Fläche $dR_{i,j} = \frac{d\tilde{R}_{i,j}}{dA_j}$ beträgt nun

$$dR_{i,j} = 2\pi\rho_i v_0 N_{\text{eff},i} N_{\text{eff},j} e^{-2\gamma \sqrt{(x_i + x_j)^2 + \rho_i^2}} [f(x_i) - f(x_j)] dx_i d\rho_i dx_j. \quad (6.8)$$

Wird noch die Integration über ρ_i ausgeführt, so ist der resultierende Zusammenhang lediglich noch von den Abständen zur Grenzfläche der Bereiche i und j entlang der x -Achse abhängig. Er entspricht der gesuchten Nettotunnelrate für das eindimensionale Modell:

$$R(x_i, x_j) dx_i dx_j = \frac{\pi (1 + 2\gamma(x_i + x_j))}{2\gamma^2} \cdot e^{-2\gamma(x_i + x_j)} v_0 N_{\text{eff},i} N_{\text{eff},j} [f(x_i) - f(x_j)] dx_i dx_j. \quad (6.9)$$

Der Vorfaktor liefert einen linearen Anstieg der Rate mit dem Abstand. Der Anstieg rührt daher, dass die Fläche in der y - z -Ebene bei gleichem Raumwinkel mit dem Abstand steigt. Durch Einsetzen von Gl. 6.9 in Gl. 6.2 erhält man einen allgemeinen Ausdruck für die Tunnelstromdichte

$$j_{\text{Tun}}(x) = -e \int_0^{\infty} \int_x^{\infty} \frac{\pi (1 + 2\gamma(x_i + x_j))}{2\gamma^2} \cdot e^{-2\gamma(x_i + x_j)} v_0 N_{\text{eff},i} N_{\text{eff},j} [f(x_i) - f(x_j)] dx_i dx_j. \quad (6.10)$$

Die Tunnelstromdichte hängt nur noch von den Materialparametern γ , v_0 , $N_{\text{eff},i}$ und $N_{\text{eff},j}$ sowie den ortsabhängigen Energieniveaus, die in $f(x_i)$ und $f(x_j)$ eingehen, ab. Sie ist sowohl für die Injektion von einer Elektrode in einen OHL, als auch für Tunnelprozesse zwischen zwei OHLs gültig, wie er bei einer CGL auftritt. Die Kopplung an das für den Ladungstransport innerhalb des OHLs gültige Drift-Diffusions-Modell erfolgt über das elektrochemische Potential und über die Kontinuitätsgleichung $dj(x)/dx = 0$. Die Integrale über x_i und x_j führen zu einer zusätzlichen Kopplung in den Drift-Diffusions-Gleichungen über große Distanzen. Dies erschwert die Lösbarkeit des Problems deutlich.

Betont werden soll an dieser Stelle noch einmal, dass bei diesem Ansatz das Fermi-Niveau im thermodynamischen Gleichgewicht konstant ist und somit die Nettotunnelrate verschwindet. Nur außerhalb des Gleichgewichtsfalls kann eine effektive Tunnelrate auftreten.

6.2 Die Tunnelinjektion aus einer metallischen Elektrode

Für den Spezialfall der Tunnelinjektion aus einem Metall in einen organischen Halbleiter kann Gl. 6.10 weiter vereinfacht werden. Innerhalb des Metalls sind Elektronen nach dem Modell des freien Elektronengases [43] frei beweglich. Tunnelprozesse finden deshalb nur zwischen der Elektrodenoberfläche ($x_i = 0$) und dem Volumen des OHLs statt. Das Modell vereinfacht sich also insofern, als dass die Integration über dx_i in der Elektrode wegfällt. Stattdessen muss lediglich die Oberflächenzustandsdichte des Elektrodenmaterials bestimmt und anstelle der Volumenzustandsdichte eingesetzt werden. Sind die Zustände in der Elektrode gleich verteilt

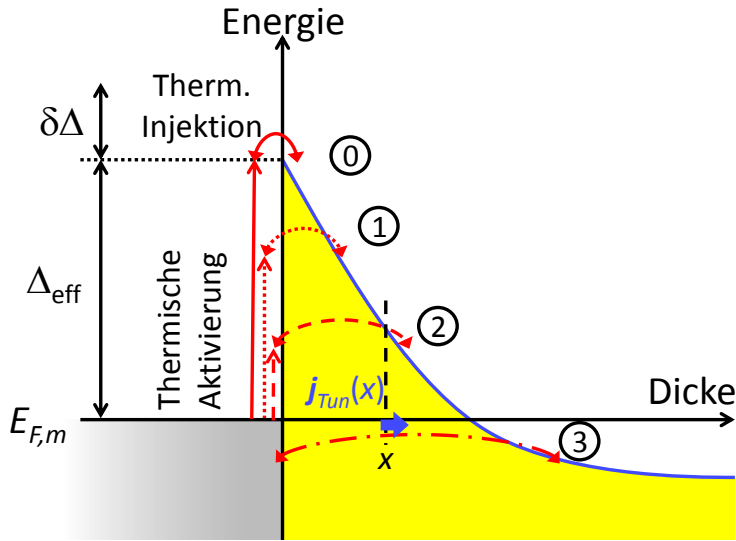


Abbildung 6.6: Darstellung möglicher Pfade für die Tunnelinjektion von einer Elektrode in einen OHL. Oberhalb der effektiven Injektionsbarrieren findet rein thermische Injektion statt (0). Prozesse (1) und (2) sind beide thermisch aktiviert. Auch unterhalb des Fermi-Niveaus der Elektrode ist die Injektion möglich, da Metalle sehr breite Leitungsbänder besitzen (3). Zur Tunnelstromdichte $j_{Tun}(x)$ tragen nur Prozesse (2) und (3) bei.

und gibt es keine zusätzlichen Oberflächenzustände, so beträgt die Oberflächenzustandsdichte $\sigma_i = N_{eff,i}^{2/3}$. Die Tunnelstromdichte am Punkt x im OHL vereinfacht sich so zu

$$j_{Tun}(x) = -ev_0\sigma_i N_{eff,j} \int_x^{+\infty} \frac{\pi (1 + 2\gamma x_j)}{2\gamma^2} \exp(-2\gamma x_j) (f(0) - f(x_j)) dx_j. \quad (6.11)$$

Mögliche Pfade für einen Tunnelprozess von der Oberfläche einer Elektrode in einen organischen Halbleiter sind in Abb. 6.6 skizziert. Oberhalb der effektiven Injektionsbarriere Δ_{eff} findet rein thermische Injektion (0) statt, die schon durch das Drift-Diffusions-Modell beschrieben wird. Des Weiteren gibt es thermisch aktivierte Tunnelprozesse (1 & 2), wobei nur (2) einen Beitrag zum Tunnelstrom $j_{Tun}(x)$ am Ort x liefert. Prozess (1) überquert bei dem Injektionssprung nicht den Punkt x und trägt somit nicht zum Tunnelstrom bei. Eine weitere Möglichkeit besteht in Prozess (3), bei dem der Tunnelprozess unterhalb der Fermi-Energie $E_{F,m}$ des Metalls stattfindet und so keine thermische Aktivierung notwendig ist. Diese Prozesse umfassen alle möglichen Pfade für einen Sprung in den OHL. Der weitere Transport im OHL wird durch das Drift-Diffusions-Modell beschrieben.

Der Einfluss der Tunnelinjektion auf das Gesamtverhalten von Dioden soll anhand von symmetrischen, homogen dotierten Dioden untersucht werden. Durch die Wahl großer Injektionsbarrieren mit einer Höhe von 0,8 eV ist die thermische Injektion sehr schwach. Das Bauteil ist deshalb trotz der Schottky-Barrierenerniedrigung aus dem MMF-Ansatz über einen weiten Spannungsbereich injektionslimitiert. Die hohen Barrieren wurden gewählt, da, wenn raumladungsbegrenzte Ströme auftreten, der Injektionsprozess keinen nennenswerten Einfluss mehr auf das Bauteilverhalten hat. Hier soll aber gerade das Injektionsverhalten untersucht werden.

Quelle	[76]	[77]	[78]	[79]	[11]	[80]	[81]
ν_0 [s ⁻¹]	10 ¹⁴	10 ¹³	10 ¹²	5 · 10 ¹² .. 3.3 · 10 ¹⁴	10 ¹⁰ .. 10 ¹⁴		
R_0 [Å]	10	2..5	2			2	2

Tabelle 6.1: Auflistung von Werten für die Anklopftrate ν_0 und den Lokalisationsradius R_0 aus der Literatur und von den entsprechenden Quellen.

Wegen der zusätzlichen Kopplung durch die Tunnelinjektion kann das Modell allerdings nicht mehr vollständig selbstkonsistent gelöst werden. Deshalb wird für den ejizierenden Kontakt eine konstante, effektive Injektionsbarriere Δ_{eff}^+ angesetzt. Als Ejektionsbarriere wurde die effektive Barrierenhöhe $\Delta_{\text{eff}}^+ = \Delta_{\text{eff}}^+(U = 0 \text{ V}) = 0,692 \text{ eV}$ aus dem MMF-Ansatz im thermodynamischen Gleichgewicht eingesetzt. Für das klassische MMF-Modell (ohne Tunnelinjektion) ist die vollständig selbstkonsistente Lösung möglich (Punkte in Abb. 6.7). Ein Unterschied zwischen der Strom-Spannungskennlinie für die fixierte effektive Ejektionsbarriere (schwarze Linie) und der vollständig selbstkonsistenten Lösung ist nicht erkennbar. Die Vereinfachung hat also keinen nennenswerten Einfluss auf die j - U -Charakteristik.

Bleibt die Frage nach der Wahl der eingeführten Tunnelparameter γ bzw. $R_0 = 1/\gamma$ und ν_0 : Tab. 6.1 gibt einen Überblick über Werte, die in der Literatur verwendet werden. Für den Lokalisationsradius R_0 wurde bereits unter Annahme einer Rechteckbarriere ein Wert von 1 Å abgeleitet. Um den Wertebereich für R_0 und ν_0 , der in der Literatur auftritt, weitestgehend abzudecken, werden im Folgenden der Lokalisationsradius zwischen $R_0 = 1 \text{ Å}$ und 5 Å und die Anklopftrate zwischen $\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ und 10^{15} s^{-1} variiert.

Zunächst wird ein Lokalisationsradius $R_0 = 1/\gamma$ zwischen $R_0 = 1 \text{ Å}$ und 5 Å bei konstanter attempt-to-escape-frequency von $\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ betrachtet. Ein größerer Lokalisationsradius führt zu einer exponentiell wachsenden Tunnelwahrscheinlichkeit, sodass weitere Injektionssprünge auftreten. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.7 zusammen mit den Charakteristika ohne Tunnelinjektion ($R_0 = 0$) dargestellt. Im Bereich kleiner Spannungen ist die Vergrößerung der Stromdichte durch Tunneln sehr klein. Die Stromdichte wird bei einer Spannung von 10^{-3} V lediglich um einen Faktor 1,5 vergrößert. Für $U \rightarrow 0$ im Grenzfall des thermodynamischen Gleichgewichts verschwindet der Einfluss durch Tunnelinjektion. Erst oberhalb von $5 \cdot 10^{-2} \text{ V}$ tritt eine deutliche Abweichung der Stromdichten durch die Tunnelinjektion für die verschiedenen Lokalisationsradien auf. Für $R_0 = 1 \text{ Å}$ besteht ein kaum sichtbarer Unterschied zum MMF-Modell ohne Tunnelinjektion. Für $R_0 = 5 \text{ Å}$ wird die Stromdichte bei einer Spannung von über 10 V dagegen um fast vier Größenordnungen erhöht. Der Übergang in das SCLC-Regime

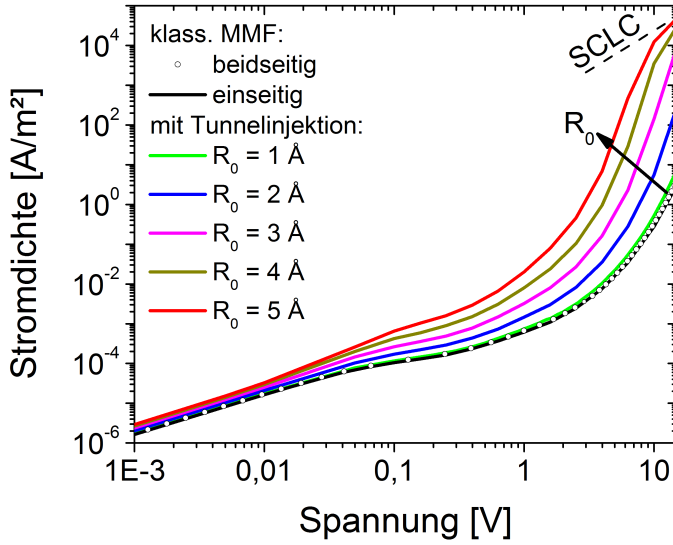


Abbildung 6.7: Strom-Spannungs-Kennlinien einer symmetrischen Diode mit Barrieren von 0,8 eV und homogener Dotierung mit $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ bei einer effektiven Zustandsdichte $N_{\text{eff}} = 10^{27} \text{ m}^{-3}$ und einer Anklopftrate von $\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Der Lokalisationsradius wird zwischen $R_0 = 1/\gamma = 1 \text{ Å}$ und 5 Å in 1 Å Schritten variiert. Zusätzlich sind die Kennlinien ohne Berücksichtigung der Tunnelinjektion mit der MMF-RB am injizierenden Kontakt und der vereinfachten RB $\Delta_{\text{eff}} = \Delta$ (einseitig) und der MMF-RB für beide Kontakte (beidseitig) aufgetragen.

liegt für $R_0 = 5 \text{ Å}$ bei weniger als 10 V. Trotz der Schottky-Barrierenerniedrigung und der Tunnelinjektion verarmt die Diode zunächst für Spannungen oberhalb von 0,1 V, wie es bereits für kleinere Barrieren von $\Delta = 0,4 \text{ eV}$ in Abb. 4.8 diskutiert wurde. Hier ist auf Grund der hohen Injektionsbarrieren von $\Delta = 0,8 \text{ eV}$ kein direkter Übergang in das SCLC-Regime zu beobachten.

Der Effekt einer Veränderung der Anklopftrate ν_0 wird für die Lokalisationsradien von 1 Å und 5 Å betrachtet. Der Vorfaktor für die Tunnelstromdichte wird von $\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ auf 10^{15} s^{-1} erhöht. Da die Tunnelstromdichte proportional zu ν_0 ist, würde dies bei sonst unveränderten Bedingungen zu einer Vergrößerung der Tunnelstromdichte j_{Tun} um drei Größenordnungen führen. In Abb. 6.8 ist allerdings zu sehen, dass die Erhöhung der Gesamtstromdichte für beide verwendeten R_0 mit maximal etwas mehr als einer Größenordnung deutlich kleiner ausfällt. Dies liegt daran, dass die Veränderung durch die Tunnelinjektion auch Auswirkungen auf den weiteren Ladungstransport in der Diode hat. So resultiert aus einer erhöhten Ladungsträgerdichte in Folge des Tunnelns auch eine größere Rücksprungwahrscheinlichkeit. Außerdem ist die Injektion nicht der einzige stromlimitierende Prozess.

So kann die Tunnelinjektion nur im Übergangsbereich zwischen dem linearen Relaxationsbereich und dem quadratischen, raumladungslimitierten Regime zu einer Erhöhung der Gesamtstromdichte führen. Nur dort gibt es eine deutliche Veränderung in der Strom-Spannungs-Kennlinie durch die zusätzliche Tunnelkomponente. Die Gesamtstromdichte steigt um mehr als zwei Größenordnungen, wenn ν_0 von 10^{12} s^{-1} auf 10^{15} s^{-1} erhöht wird. Bei reiner Injektionslimitierung wäre zu erwarten, dass die Stromdichte j mit ν_0 linear wächst. Der sublineare Anstieg der Gesamtstromdichte mit ν_0 rührt daher, dass die Drift-Diffusions-Stromdichte auch in dem Bereich, in dem Injektion durch Tunneln stattfindet, noch eine wichtige Rolle spielt. Der Übergang in den SCLC-Bereich wird für $R_0 = 5 \text{ Å}$ für die größte Anklopftrate von $\nu_0 = 10^{15} \text{ s}^{-1}$ auf gut 5 V verringert und so im Vergleich zur minimalen Anklopftrate noch einmal halbiert.

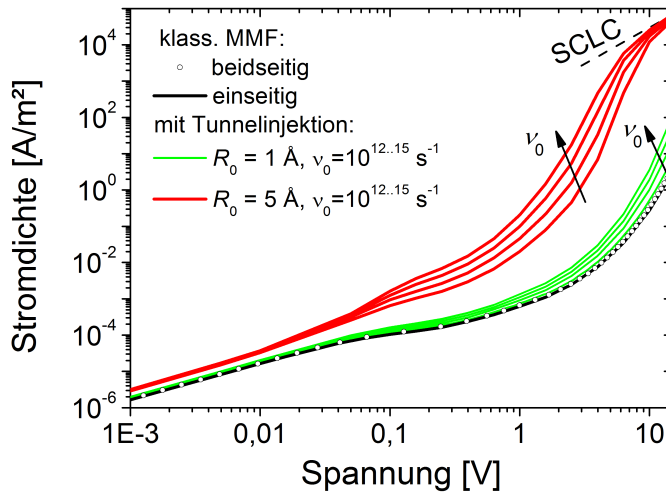


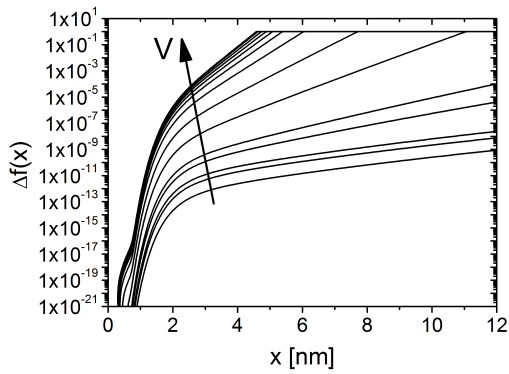
Abbildung 6.8: Strom-Spannungs-Charakteristika einer symmetrischen Diode mit Barrieren von 0,8 eV, homogener Dotierung mit $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ bei einer effektiven Zustandsdichte $N_{\text{eff}} = 10^{27} \text{ m}^{-3}$ und einem Lokalisationsradius $R_0 = 1$ bzw. 5 Å. Für die Anklopfrate werden die Werte $v_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}, 10^{13} \text{ s}^{-1}, 10^{14} \text{ s}^{-1}$ und 10^{15} s^{-1} eingesetzt. Zusätzlich sind die klassischen Lösungen mit einseitig und beidseitig selbstkonsistenten RBs aufgetragen.

Um das Zusammenspiel von Tunnelinjektion und thermischer Injektion sowie dem Transport durch Drift und Diffusion genauer zu verstehen, sollen die Prozesse anhand einiger Profile genauer diskutiert werden. In Abb. 6.9 sind Profile für den Tunnelparametersatz $R_0 = 5 \text{ Å}$ und $v_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ für Spannungen zwischen 0,001 V und 19 V dargestellt. Die Strom-Spannungs-Charakteristik dieses Bauteils ist in Abb. 6.8 aufgetragen.

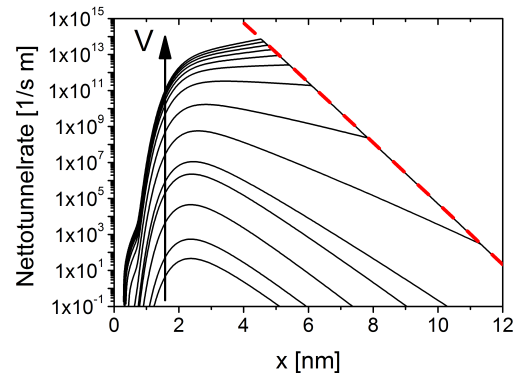
Die Differenz in den Besetzungswahrscheinlichkeiten $\Delta f(x) = f(x) - f(0)$, deren Profile in Abb. 6.9(a) abgebildet sind, verschwindet am Kontakt wegen der Stetigkeit des elektrochemischen Potentials. Im thermodynamischen Gleichgewicht verschwindet es sogar im gesamten Bauteil. Erst durch Anlegen einer externen Spannung werden Tunnelprozesse möglich, da $\Delta f(x)$ mit der angelegten Spannung wächst.

Durch den fallenden Verlauf der Transportenergie mit x (Abb. 6.9(d)) steigt $\Delta f(x)$ steil an, bis direktes Tunneln ohne thermische Aktivierung aus der Elektrode möglich ist. Dann sind Tunnelprozesse vom Kontakt aus in das Transportniveau auf Höhe bzw. unterhalb des Fermi-Niveaus des Kontakts möglich. Auf Grund der Breite der elektronischen Bänder in Metallen (siehe Tab. 2.1) sind die Zustände dort besetzt. Aus dem Energieschema in Abb. 6.9(d), das relativ zu E_F im Kontakt aufgetragen ist, kann der Übergang zum direkten Tunneln an den Nulldurchgängen abgelesen werden. Mit zunehmender Spannung werden diese zu kleineren Abständen verschoben. Die Rücksprungrate ist für nicht degenerierte Halbleiter vernachlässigbar klein gegen die Injektionsrate aus voll besetzten Zuständen, sodass dann $\Delta f(x) \approx 1$ ist. Die kleinen Schultern in Abb. 6.9(a) und 6.9(b) unterhalb 1 nm für die höheren Spannungen sind auf numerische Fehler zurückzuführen und werden durch Erhöhung der Netzdichte in der Simulation weiter reduziert.

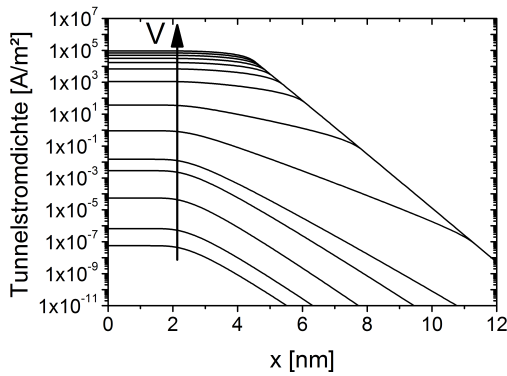
Die Transmissionswahrscheinlichkeit ist proportional zu $(1 + 2x/R_0) \exp(-2x/R_0)$ und fällt mit dem Abstand von der Grenzfläche. Sie ist in Abb. 6.9(b) als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die Nettotunnelrate $R(x)$ aus Gl. 6.11 ist in Abb. 6.9(b) aufgetragen. Sie wird durch das Produkt



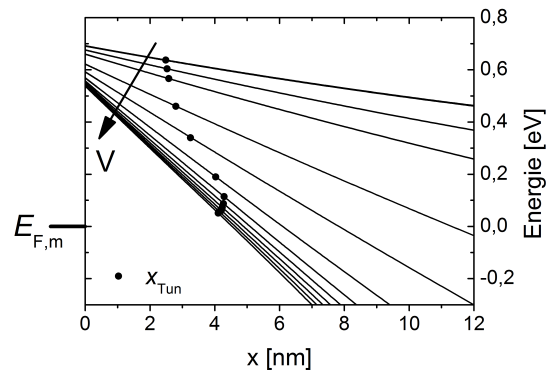
(a)



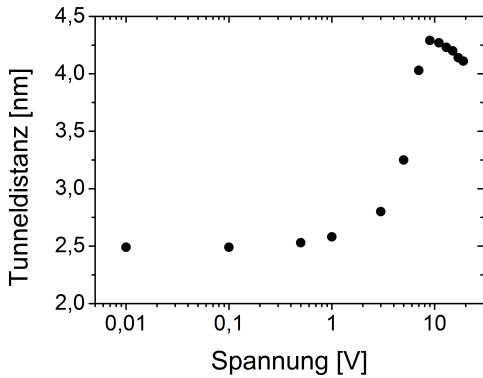
(b)



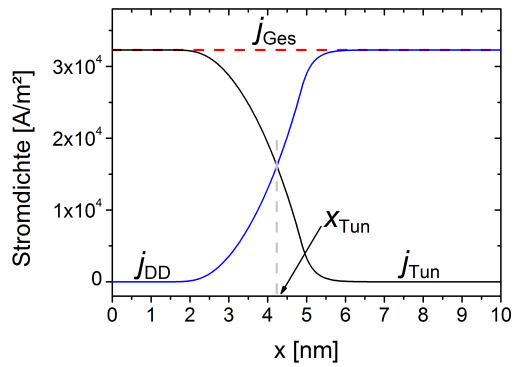
(c)



(d)



(e)



(f)

Abbildung 6.9: Profile einer symmetrischen Diode mit den Parametern $\Delta = 0,8 \text{ eV}$, $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $R_0 = 5 \text{ \AA}$ und $v_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, jeweils für Spannungen von 0,001 V, 0,01 V, 0,1 V, 0,5 V und von 1 V bis 19 V in 2 V Schritten. Aufgetragen sind die Differenzen der Besetzungswahrscheinlichkeiten $\Delta f(x)$ (a) und die Nettotunnelraten $R(x_i)$ (b), die sich aus dem Produkt von $\Delta f(x)$ und dem ortsabhängigen Term $\propto (1 + 2x/R_0) \exp(-2x/R_0)$ (gestrichelt) zusammensetzen. Aus der Integration von $R(x_i)$ resultieren die Tunnelstromdichten $j_{Tun}(x)$ in (c). Die entsprechenden Energieschemata relativ zum Fermi-Niveau der linken Elektrode sind in (d) dargestellt. Die Tunneldistanz x_{Tun} wird über den Schnittpunkt von j_{Tun} und j_{DD} definiert und ist in (e) in Abhängigkeit der Spannung aufgetragen. Zusätzlich sind die Tunneldistanzen bei jeweiligen Energien in (e) eingezeichnet. In (f) sind die Gesamtstromdichte $j_{Ges} = j_{Tun} + j_{DD}$ sowie deren Komponenten für $U = 13 \text{ V}$ dargestellt.

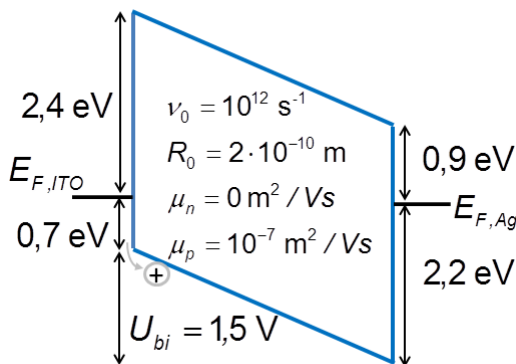
von der rein abstandsabhängigen Transmissionswahrscheinlichkeit und der Differenz in den Besetzungswahrscheinlichkeiten $\Delta f(x) = f(x) - f(0)$ bestimmt.

Für alle Spannungen ≥ 3 V treffen die Nettotunnelratenprofile auf eine durch die Transmissionswahrscheinlichkeit definierte Gerade. Dies ist der Bereich, in dem direktes Tunneln ohne Aktivierung stattfindet und $\Delta f(x) \approx 1$ ist. Für sehr kleine Abstände vom Kontakt wird in diesem Beispiel die Nettotunnelrate durch das ansteigende $\Delta f(x)$ bestimmt. Dazwischen existiert ein Maximum. Für kleine Spannungen ist das Maximum von $R(x)$ nahezu konstant. Es wird lediglich von 2,3 nm auf 2,8 nm verschoben und deutlich breiter. Erst oberhalb von 7 V wird das Maximum auf die gemeinsame, nur noch von der Transmissionswahrscheinlichkeit abhängige Kurve verschoben. Dabei wandert das Maximum beim Übergang deutlich weiter von der Grenzfläche weg, um mit zunehmender Spannung dann wieder kleiner zu werden. Dies entspricht ungefähr dem Verlauf von x_{Tun} in Abb. 6.9(e).

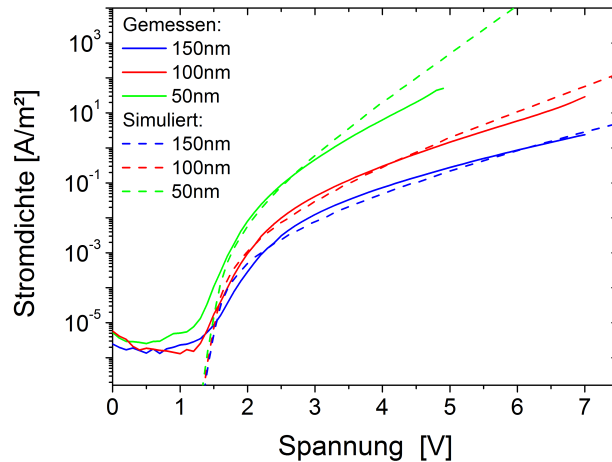
Die Tunnelstromdichten in Abb. 6.9(c) sind wegen der sehr kleinen Nettotunnelrate über die ersten ≈ 2 nm nahezu konstant. Ihrer Definition nach ist $j_{Tun}(x)$ mit dem Abstand monoton fallend. Für den Bereich, in dem direktes Tunneln in Zustände auf der Höhe des Fermi-Niveaus des Kontakts möglich wird, fallen die Tunnelstromdichten in der logarithmischen Darstellung alle auf einer Geraden zusammen. Im Fall von direktem Tunneln treten deutlich weitere Sprünge auf als für die aktivierten Prozesse. Im Bereich dazwischen fällt die Tunnelstromdichte weniger schnell als die Transmissionswahrscheinlichkeit. Dies liegt daran, dass das Niveau der Transportenergien mit dem Abstand reduziert wird und somit die notwendige thermische Aktivierung kleiner wird (s. $\Delta f(x)$ in Abb. 6.9(a)).

Die Zusammensetzung des Gesamtstroms $j_{Ges} = j_{DD} + j_{Tun}$ ist in Abb. 6.9(f) exemplarisch für eine Spannung von 13 V dargestellt. Der Strom wird die ersten 4,2 nm vor allem durch Tunnelprozesse getragen und erst danach im Wesentlichen durch Drift verursacht. Wie anfangs angesetzt, ist die Gesamtstromdichte konstant, und es gilt $\frac{dj_{Ges}}{dx} = 0$. Durch den Schnittpunkt von j_{Tun} und j_{DD} sei die Tunneldistanz x_{Tun} definiert. Diese ist in Abb. 6.9(e) in Abhängigkeit der angelegten Spannung aufgetragen. Sie entspricht ungefähr der Lage der Maxima der Nettotunnelraten. Für kleine Spannungen ist sie konstant bei 2,5 nm und steigt bis zu einem Maximum bei 9 V und fällt anschließend wieder.

Um zu veranschaulichen, welche Aktivierungsenergie am wahrscheinlichsten ist, sind die Tunneldistanzen in die Verläufe der Energieniveaus in Abb. 6.9(d) mit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass für kleine Spannungen die Injektion nur wenig unterhalb des Barrierenmaximums stattfindet. Mit der Spannung sinkt die notwendige Aktivierungsenergie auf null, wenn das Potential auf die Höhe des Fermi-Niveaus in der injizierenden Elektrode abfällt.



(a)



(b)

Abbildung 6.10: Energiediagramm für eine ITO/ α -NPD/Ag-Diode im thermodynamischen Gleichgewicht mit den aus der Parameteranpassung resultierenden Werten (a). Vergleich von experimentell bestimmten und daran angepassten, simulierten Strom-Spannungs-Charakteristika einer ITO/ α -NPD/Ag-Diode mit NPD Schichtdicken von 50, 100 und 150 nm (b). Für die 100 nm dicke Diode wurden die in (a) aufgeführten Parameter gefunden. Die j - U -Charakteristika für die größere und die kleinere Schichtdicke wurde mit denselben Parametern berechnet.

6.3 Vergleich mit experimentellen Daten

Als nächstes soll überprüft werden, inwieweit das hier entwickelte Modell auch mit experimentellen Daten Übereinstimmung finden kann. Zum Vergleich werden α -NPD Dioden mit Indium-Zinn-Oxid- (ITO) bzw. Silber-Kontakten verwendet. Es wird erwartet, dass unipolarer Lochtransport auftritt, da die (Nullfeld-)Beweglichkeit für Löcher mit $\mu_h = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ deutlich größer ist, als die für Elektronen mit $\mu_e = 10^{-13} \text{ m}^2/\text{Vs}$ [62]. Die HOMO- und LUMO-Lagen von α -NPD betragen 5,4 eV bzw. 2,3 eV [82], woraus folgt, dass die Energielücke 3,1 eV groß ist. Die Austrittsarbeit von Ag beträgt 4,3 eV [83]. Für ITO wurde von Austrittsarbeiten zwischen 4,4 eV [84] und 5,5 eV [85] berichtet. Die daraus resultierenden Lochbarrieren betragen 1,1 eV aus Ag und bis zu 1,0 eV aus ITO. Als dielektrische Konstante wurde wie auch von Schmeits et al. [86] $\epsilon_{org} = 3$ angesetzt. Es lagen Strom-Spannungs-Kennlinien für drei verschiedene Schichtdicken von 50 nm, 100 nm und 150 nm, gemessen bei Raumtemperatur, vor¹. Durch Anpassung der Parameter an die Strom-Spannungs-Charakteristik der 100 nm dicken Diode wurden folgende Parameter gefunden: $R_0 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\Delta^- = 0,7 \text{ eV}$, $\Delta^+ = 2,2 \text{ eV}$ und $\mu_h = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Das resultierende Energieschema der Diode ist in Abb. 6.10(a) dargestellt.

Bei der Parameteranpassung wurden die Abweichungen unterhalb der Built-In-Spannung $U_{bi} = 1,5 \text{ V}$ ignoriert, die auf Leckströme in den experimentellen j - U -Kennlinien zurückzu-

¹ Sie wurden von OSRAM OS im Rahmen des BMBF Projekts TOPAS 2012 (Projekt-Nr. 13N1047) zur Verfügung gestellt.

führen sind. Die aus demselben Parametersatz resultierenden j - U -Kennlinien für die anderen Dicken sind zusammen mit den experimentellen Werten in Abb. 6.10(b) aufgetragen. Insbesondere die Daten der 150 nm dicken Diode passen ähnlich gut wie die der 100 nm dicken Diode. Die Stromdichte der 50 nm dicken Diode erreicht bei ca. 5 V den Maximalwert des Messgeräts. Die Abweichung zwischen Experiment und Simulation für die dünne Diode könnte auf das Vorhandensein von Zuleitungswiderständen zurückzuführen sein. Dieser wäre mit 1,5 k Ω allerdings sehr groß. Insgesamt konnte unter Berücksichtigung der Tunnelinjektion, die für die Anpassung der Steigung der Kurve maßgeblich ist, eine Anpassung an die experimentell bestimmten j - U -Kennlinien erfolgen. Die erhaltenen Parameter passen, bis auf die Barriere am Ag-Kontakt, gut zu den erwarteten Werten. Die Injektionsbarriere von 2,2 eV am Ag-Kontakt ist fast doppelt so groß, wie erwartet. Dies ist eventuell durch das Vorhandensein eines Grenzflächendipols erklärbar. Aus den Stromspannungskennlinien erscheint die große Built-in-Spannung durchaus plausibel. Insgesamt passen die Ergebnisse der Simulation gut zu den experimentell bestimmten j - U -Kennlinien.

Für die Parameteranpassung an die experimentellen Daten wurde eine konstante Beweglichkeit angesetzt. Eine feldabhängige Beweglichkeit in der Form $\mu(F) \propto \exp(a\sqrt{F})$, wie sie aus der Pool-Frenkel-Theorie[8] herrührt, führt zu einer vergrößerten Steigung der j - U -Kennlinien. Da die Tunnelinjektion mit steigender Spannung zunimmt, hat auch sie eine Vergrößerung der Steigung der j - U -Charakteristik zur Folge. Dieser zu $\mu(F)$ zusätzliche Einfluss auf die Steigung in der j - U -Kennlinie sollte für die Diskussion von Diodendaten stets berücksichtigt werden.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das MMF-Modell um die Tunnelinjektion in Form einer zum Drift-Diffusions-Strom parallelen Stromkomponente erweitert. Die Entwicklung und Evaluierung des Tunnelmodells hat gezeigt, dass das erweiterte MMF-Modell nun insbesondere bei hohen Barrieren und kontaktnah hohen Feldern substanzielle Injektionsströme über direktes Durchtunneln der Barriere ermöglicht. Dabei wurde der Tunneleffekt über den Miller-Abrahams Ansatz modelliert. Er wird also durch den für OHLs spezifischen Hoppingtransport abgebildet und nicht durch das Tunneln durch eine über die Transportniveaus definierte Potentialbarriere, wie es bei Halbleitern mit delokalisierten Elektronen der Fall ist.

Zu beachten ist, dass die Vorteile der selbstkonsistenten Modellierung nach der Integration des Tunneleffekts erhalten bleiben. Die kontinuierliche Beschreibung des Bauteilverhaltens über den gesamten Spannungsbereich unter Berücksichtigung der Kontakte und möglicher Raumladungseffekte ist weiter uneingeschränkt möglich. Zur Validierung des Ansatzes wurde eine Parameteranpassung an experimentell bestimmte j - U -Kennlinien von ITO/ α NPD/Ag-Dioden durchgeführt. Die daraus resultierenden Parameter liegen in einem realistischen Bereich.



7 Kelvinsondenmethode

Die energetische Anpassung am Kontakt zwischen Elektrode und OHL bzw. verschiedenen OHLs ist entscheidend für den Ladungstransport und damit für das Bauteilverhalten von OLEDs, OFETs und in der OPV. Wünschenswert ist deshalb die Kenntnis der elektrischen Kenngrößen des Kontaktes wie beispielsweise die Kontaktpotentiale, die Ausbildung eines Grenzflächendipols oder die Dotierung der OHLs. Eine direkte Messung der Potentialverläufe am Kontakt ist im fertigen Bauteil nicht möglich. Deshalb werden hierzu sukzessive, dickenabhängige Messungen der Potentiale an den Probenoberflächen mittels Kelvinsondenmessungen [55, 87–89] (engl.: *Kelvin Probe*, KP) oder Photoelektronenspektroskopie (PES) [90, 91] durchgeführt. In diesem Kapitel wird das MF-Modell auf die Modellierung von KP-Messungen angewandt. Es wird die übliche Interpretation der gemessenen Potentiale an der Probenoberfläche als Potentialverlauf im Volumen einer dicken Schicht überprüft. Weiter werden die Abweichungen bestimmt, und Methoden für eine verbesserte Interpretation abgeleitet.

7.1 Konzept der Kelvinsondenmessung

Die nach Lord Kelvin benannte Kelvinsondenmethode dient zur Bestimmung von der Austrittsarbeitendifferenz $\Delta\phi$ zwischen einer metallischen Probenoberfläche und einer Referenzsonde. Eine absolute Bestimmung der Austrittsarbeit der Probe ϕ_{Probe} ist nur möglich, wenn die Austrittsarbeit des Referenzmaterials in der Sonde ϕ_{Sonde} bekannt ist. Die metallische Sonde, die sich in kleinem Abstand (~ 1 mm) oberhalb der Probenoberfläche befindet, formt zusammen mit der Probenoberfläche einen Plattenkondensator. Werden die beiden Elektroden miteinander leitend verbunden (Abb. 7.1 (a) und (d)), so gleichen sich die Fermi-Niveaus im gesamten System durch Ladungsverschiebung an. Bei ungleichen Austrittsarbeiten ($\Delta\phi \neq 0$) sind die Proben- und die Sondenoberfläche geladen. Zwischen der Probenoberfläche und der Oberfläche der Sonde bildet sich eine Potentialdifferenz in Höhe des Kontaktpotentials $\Delta\phi$ bzw. eine entsprechende Kontaktspannung ΔU aus:

$$e\Delta U = \Delta\phi = \phi_{\text{Probe}} - \phi_{\text{Sonde}}. \quad (7.1)$$

Während der Kelvinmessung wird der Abstand d der Platten und damit auch die zum Abstand antiproportionale Kapazität $C = \epsilon\epsilon_0/d$ periodisch variiert. Die Ladung Q auf den Plattenoberflächen bestimmt sich durch die Kapazität und die Potentialdifferenz zwischen den Platten:

$$Q(t) = C(t) \cdot \Delta U. \quad (7.2)$$

Durch die Kapazitätsmodulation und da die Kontaktspannung ΔU vom Plattenabstand unabhängig ist, ändert sich nach Gl. 7.2 die Ladung $Q(t)$ auf den Platten. Dadurch wird ein zur zeitlichen Änderung der Ladung proportionaler, periodischer Strom messbar. Nur wenn die Kondensatorplatten ungeladen sind, also die Potentialdifferenz zwischen den Platten verschwindet, verschwindet auch der Strom ((Abb. 7.1 (b) und (e))). Dies wird erreicht, indem eine zusätzliche äußere Spannung, die Kelvinspannung $U_K = -\Delta U$, angelegt wird. Diese kompensiert die Kontaktspannung zwischen Probe und Sonde, sodass der Raum zwischen ihnen feldfrei wird und die Vakuumniveaus von Probenoberfläche und Sonde übereinstimmen. Mit der bekannten, angelegten Spannung ist auch die Kontaktspannung und damit die Austrittsarbeitdifferenz der Elektroden bekannt.

Was passiert nun, wenn die metallische Probe als Substrat dient und beispielsweise mit einer nichtmetallischen Schicht der Dicke L bedeckt ist? Die Fermi-Niveaus der beiden Schichten werden sich durch Ladungsübertrag angleichen, sodass sich der Potentialverlauf innerhalb der aufgetragenen Schicht ändert (Abb. 7.2). Weiter wird auch ein Ladungsübertrag zwischen Substrat und Sonde stattfinden. Insgesamt bleibt das System aus Probe, Sonde und der darauf befindlichen Schicht aber neutral. Durch die Kelvinsondenmessung wird auch in diesem Fall die Austrittsarbeit an der Oberfläche der Probe bestimmt. Wichtig ist, dass so nicht nur die Austrittsarbeit¹ unendlich weit von einem Kontakt entfernt, sondern auch schichtdickenabhängig bestimmt werden kann. Damit kann die Veränderung durch die Kontaktbildung untersucht werden.

So wird üblicherweise die Kelvinsondenmessung während der Schichtabscheidung in situ durchgeführt, indem der Aufdampfprozess schrittweise ausgeführt wird. Für zunehmende Schichtdicken wird dann zwischen den Dampfschritten die Austrittsarbeit gemessen. Dadurch wird die Austrittsarbeit $eU_K(L)$ an der Oberfläche der aufgetragenen Schicht in Abhängigkeit der Schichtdicke L bestimmt. Hier soll nun darauf eingegangen werden, wie aus den gemessenen $U_K(L)$ -Profilen Informationen über den Verlauf des Potentials im Volumen einer dicken Schicht gewonnen werden können.

Dies wird am Beispiel eines OHLs diskutiert, der auf ein metallisches Substrat aufgetragen wurde. Die zum Teil sehr geringe Leitfähigkeit der OHLs hat zur Folge, dass zwei Bedingungs-

¹ An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Austrittsarbeit definitionsgemäß eine Oberflächeneigenschaft ist. Der Begriff soll hier aber auch für die Bezeichnung der Energiedifferenz zwischen theoretischem Vakuumniveau und der Fermi-Energie verwendet werden.

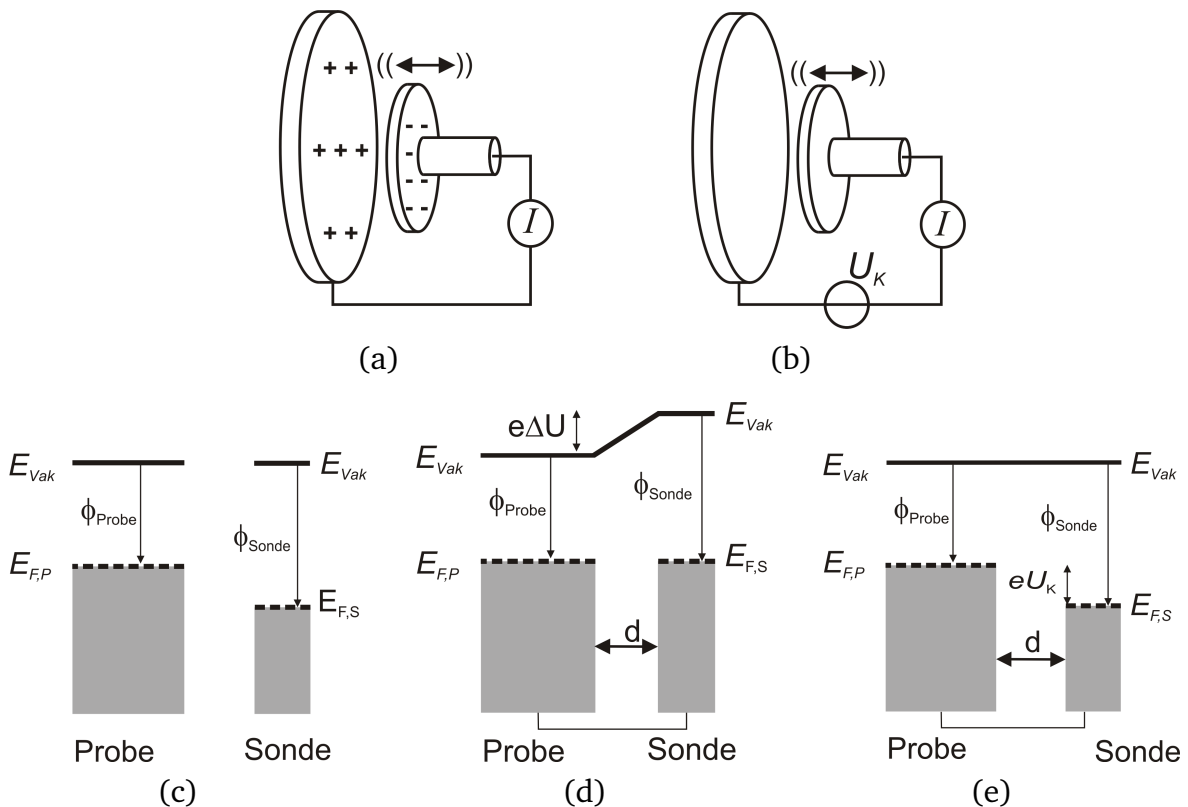


Abbildung 7.1: Schema einer Kelvinsondenmessung mit der starren Probe und einer vibrierenden Sonde, die über ein Strommessgerät elektrisch miteinander verbunden sind. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind Probe und Sonde auf Grund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten geladen und in Folge der Vibration der Sonde fließt ein Strom (a). Durch Anlegen der Kelvinspannung wird die Austrittsarbeitdifferenz kompensiert, die Platten sind ungeladen und es fließt kein Strom mehr (b). Dargestellt sind außerdem die Energieschemata für Probe und Sonde vor dem Kontakt (c), mit Kontakt im thermodynamischen Gleichgewicht (d) und mit angelegter Kelvinspannung (e).

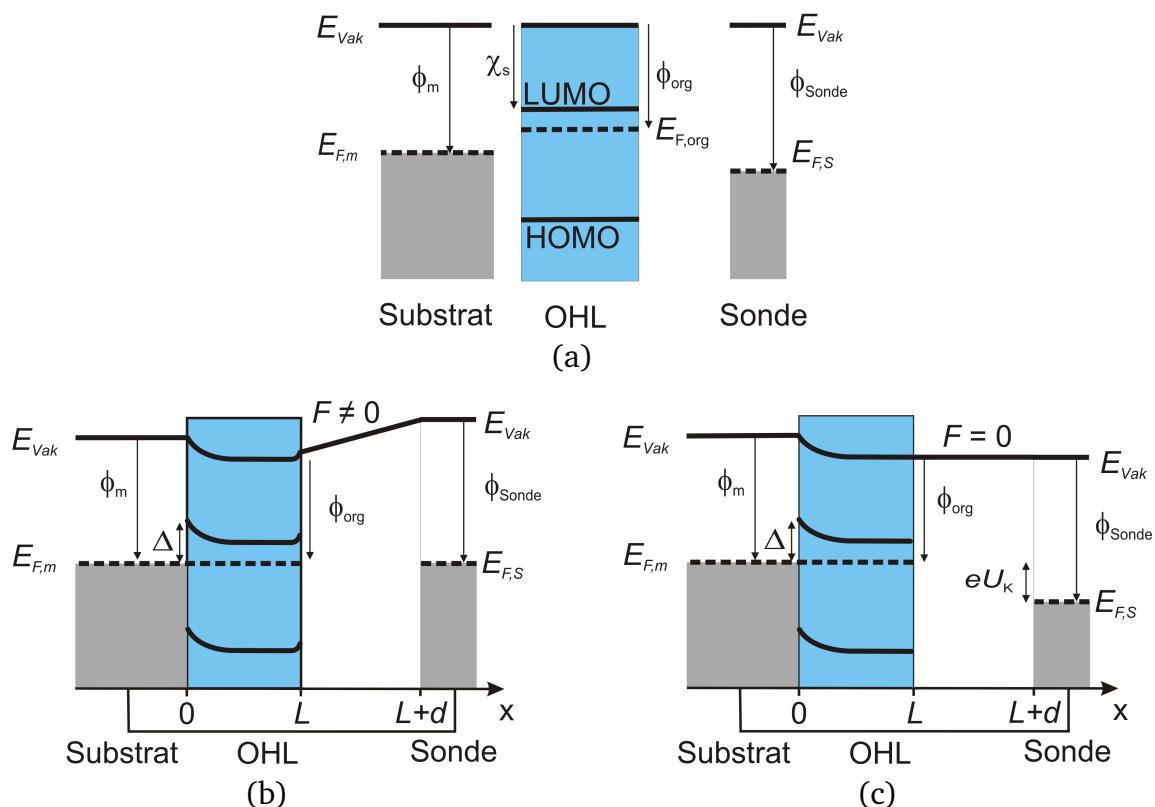


Abbildung 7.2: Prinzip der Kelvinsondenmessung an einer Halbleiterschicht auf einem Substrat. Die Energieschemata von metallischem Substrat, OHL und der Referenzelektrode sind vor Kontakt (a), mit Kontakt im thermodynamischen Gleichgewicht (b) und mit Kontakt bei angelegter Kelvinspannung (c) dargestellt. Im Kontakt kompensieren Substrat und OHL jeweils gemeinsam die Ladung auf der Sonde.

en an das System gestellt werden müssen, damit die Kelvinsondenmessung funktioniert. Dies ist zum einen, dass die Messung, also die Variation der externen Spannung, so langsam erfolgt, dass das System sich stets in einem dielektrisch relaxierten Zustand befindet [55]. Eine Kontrolle hierfür bilden Messungen mit verschiedenen schnell variierten externen Spannungen und der Vergleich der daraus jeweils resultierenden Kelvinspannungen. Zum anderen muss die Kapazität der OHL-Schicht selbst größer als die des Vakuums zwischen Organikoberfläche und Sonde sein [55]. Wäre dies nicht der Fall, so würde die Gesamtkapazität durch die Kapazität der organischen Schicht dominiert. Dann hätte die Oszillation der Sonde auch bei externen Spannungen, die von der Kelvinspannung abweichen, keinen Strom zur Folge. Dies entspricht der Bedingung, dass der Plattenabstand $d > L/\epsilon_{org}$ ist, was für typische d von 1 mm und Schichtdicken von maximal einigen Mikrometern keine weitere Einschränkung darstellt. In Abb. 7.2 sind analog zu Abb. 7.1 nur mit einer zusätzlichen organischen Halbleiterschicht auf dem Substrat die Energiediagramme von Substrat, OHL und Sonde vor dem Kontakt (a), mit Kontakt im thermodynamischen Gleichgewicht (b) und bei angelegter Kelvinspannung (c) dargestellt.

7.2 Modell für die Kelvinsondenmessung

In diesem Abschnitt werden nun die Gleichungen zur Modellierung einer Kelvinsondenmessung abgeleitet. Für die Simulation von Kelvinsondenmessungen genügt die Betrachtung von Substrat und OHL. Die vibrierende Sonde selbst muss nicht mit einbezogen werden, da diese lediglich zur Einstellung der Kelvinspannung dient und die Randbedingung für Substrat und OHL vorgibt. Substrat und OHL befinden sich dann im statischen Gleichgewicht. Im gesamten System fließt kein Strom, da dieser durch das Anlegen der Kelvinspannung $U_K(L)$ eliminiert wird. Gleichzeitig verschwindet das Feld an der Oberfläche des OHLs. Betrachtet wird also ein OHL der Schichtdicke L , der auf das über den negativen Halbraum ($x < 0$) ausgedehnte Substrat aufgebracht ist. Das elektrochemische Potential des Substrats in unendlichem Abstand von dem Kontakt wird mit κ_∞ bezeichnet. Somit sind die Injektionsbarrieren Δ_n und Δ_p durch die Energiedifferenz zwischen κ_∞ und dem LUMO bzw. dem HOMO des Halbleiters gegeben. Die Energielücke des Halbleiters beträgt $E_g = \Delta_n + \Delta_p$. Wie bereits in Kap. 2 beschrieben, wird von der Existenz von Bandkanten ausgegangen. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten sowohl für Elektronen als auch für Löcher werden durch die Boltzmann-Statistik beschrieben. Die Ladungsträgerdichten für Elektronen $n(x)$ und Löcher $p(x)$ können somit im elektrochemischen Gleichgewicht unter Verwendung der effektiven Injektionsbarrieren $\Delta_{n,\text{eff}}$ und $\Delta_{p,\text{eff}}$ durch

$$n(x) = N_{\text{eff}} \exp \left[-\frac{\Delta_{n,\text{eff}} - e\phi(x)}{kT} \right] \quad (7.3a)$$

$$p(x) = P_{\text{eff}} \exp \left[-\frac{\Delta_{p,\text{eff}} + e\phi(x)}{kT} \right] \quad (7.3b)$$

beschrieben werden, wobei N_{eff} und P_{eff} die entsprechenden effektiven Zustandsdichten für Elektronen und Löcher sind. $\phi(x)$ beschreibt das elektrische Potential, das so gewählt ist, dass es im Substrat weit weg vom Kontakt verschwindet. Unter Berücksichtigung möglicher n- und p-Dotierungen mit den räumlich abhängigen Konzentrationen $N_d(x)$ und $N_a(x)$ lautet die Poisson-Gleichung

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_{\text{org}}\epsilon_0} [p(x) - n(x) + N_d(x) - N_a(x)]. \quad (7.4)$$

Die Gleichungen 7.3a, 7.3b und 7.4 müssen simultan und mit den noch zu bestimmenden Randbedingungen gelöst werden.

Auf Grund der sehr großen Energielücke in OHLs von 2 – 3 eV ist die intrinsische Ladungsträgerdichte sehr gering. Für eine vergleichsweise niedrige Energielücke von $E_g = 2$ eV und eine

effektive Zustandsdichte von $N_{\text{eff}} = 10^{27} \text{ m}^{-3}$ beträgt die Dichte intrinsischer Ladungsträger gerade einmal $n_i = 2 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-3}$. Somit wird die Ladungsträgerdichte im Wesentlichen durch Injektion aus dem leitfähigen Substratmaterial bestimmt und zwar aus der kleineren der Injektionsbarrieren Δ_n und Δ_p . Wenn die Barriere für die Elektroneninjektion deutlich kleiner als die für die Löcher ist, so ist die Lochdichte gegen die Elektronendichte am Kontakt vernachlässigbar klein. Dies gilt auch weiter weg vom Kontakt, da die Debye-Länge $\lambda_D(x) = \sqrt{\epsilon_{\text{org}} \epsilon_0 kT / (e^2 n(L))}$ für kleine Dichten weit weg vom Kontakt an der Oberfläche der Schicht sehr groß ist. Sie ist bei Raumtemperatur und der intrinsischen Ladungsträgerdichte mehr als 1 cm groß und beträgt bei einem Unterschied zwischen Elektronen- und Lochdichte von fünf Größenordnungen noch immer 50 μm . Dies liegt immer noch deutlich oberhalb von üblichen Schichtdicken für OHL-Bauelemente, die meist kleiner als 1 μm sind. Auch für im Vergleich zur intrinsischen Ladungsträgerdichte hohe Dotierkonzentrationen N_d bzw. N_a ist die Loch- bzw. die Elektronendichte vernachlässigbar klein. Dies ist sogar relativ häufig der Fall, da Verunreinigungen des OHLs auch eine dotierende Wirkung haben [92, 93]. Im Folgenden wird deshalb mit der unipolaren Näherung gearbeitet, welche es erlaubt, das Problem zumindest teilweise analytisch zu lösen. Für die folgenden Betrachtungen wird die Beschreibung des Elektronentransports gewählt und für eine bessere Übersichtlichkeit $\Delta = \Delta_n$ verwendet. Damit vereinfacht sich die Poisson-Gleichung zu

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_{\text{org}} \epsilon_0} [-n(x) + N_d(x)] . \quad (7.5)$$

Es bleibt noch die Frage nach den Randbedingungen: Dadurch, dass die Vakuumenergien durch die angelegte Kelvinspannung zwischen Proben- und Sondenoberfläche gleich sind, ist der Raum dazwischen feldfrei. Daraus resultiert die Bedingung $\left. \frac{d\Phi(x)}{dx} \right|_L = F(L) = 0$ an der Probenoberfläche. Der Strom im Proben-Sonden-System verschwindet, sodass $j = 0$ ist. Als Randbedingung für die Injektion von Ladungsträgern vom leitfähigen Substrat in den OHL soll die in Kap. 2.3.2.3 eingeführte Randbedingung (Gl. 2.29)

$$n(0) = N_{\text{eff}} \exp \left[-\frac{\Delta - e l_{TF} \epsilon_{\text{org}} / \epsilon_m \cdot F(0)}{kT} \right] \quad (7.6)$$

verwendet werden. Im Zähler des Exponenten steht die effektive Injektionsbarriere, die aus der Injektionsbarriere selbst und dem Potentialabfall im Metall folgt. Es ist also die Drift-Diffusions-Gleichung zusammen mit den Randbedingungen 7.6 und $F(L) = 0$ im thermodynamischen Gleichgewicht zu lösen. Die Potentialverteilung entlang der x-Richtung ist durch das Integral über das elektrische Feld

$$eU(x, L) = - \int_{-\infty}^x eF(x', L) dx' \quad (7.7)$$

mit $0 \leq x \leq L$ gegeben. Das elektrische Potential an der Organikoberfläche ist $eU(L, L)$ und damit im thermodynamischen Gleichgewicht die Differenz der Austrittsarbeiten zwischen Organikoberfläche und Substrat. Besteht die Sonde aus demselben Material wie das Substrat ist $U(L, L)$ gleichzeitig die Kelvinspannung $U_K(L)$. Dies wird im Folgenden zur vereinfachten Darstellung angenommen, kann aber jederzeit durch Addition der Austrittsarbeitsdifferenz korrigiert werden. Bei der Kontaktbildung eventuell auftretende Grenzflächendipole sind hier nicht berücksichtigt, können aber ebenso integriert werden.

7.3 Simulation & Diskussion von Kelvinsondenmessungen

Im Folgenden wird das in Kap. 7.2 abgeleitete Modell zur Simulation von Kelvinsondenmessungen angewendet. Es wird zunächst ein intrinsischer OHL und ein homogen dotierter OHL betrachtet und anschließend ein Vergleich mit experimentell bestimmten Daten vorgenommen.

7.3.1 Intrinsische Halbleiter

Zuerst wird ein intrinsischer Halbleiter ($N_d = 0$) betrachtet, für den bei vereinfachter Randbedingung aus Gl. 7.6 mit $\Delta_{\text{eff}} \sim \Delta$ die Potentiale teilweise analytisch bestimmbar sind. Aus den Gleichungen 7.3a und 7.5 sowie der Randbedingung $F(L) = 0$ folgt die Beziehung

$$F(x) = \frac{2kT \cdot B}{eL} \tan \left[\frac{B \cdot (L - x)}{L} \right] \quad (7.8)$$

für das Feld mit der Integrationskonstanten B . Für intrinsische Halbleiter ist der Potentialabfall im Metall sehr klein, solange die Barrieren nicht zu klein sind (> 0.2 eV). So kann näherungsweise $\Delta_{\text{eff}} \sim \Delta$ angenommen werden. Das Oberflächenpotential wird allein durch Integration des Felds über den OHL bestimmt und beträgt damit $U_K(L) = U(L, L) = -2kT/e \log[\cos[B]]$. Durch Einsetzen dieser Beziehung in die Feldgleichung 7.8 kann das Feld als Funktion der Kelvinspannung angegeben werden. Mit der Näherung $\Delta_{\text{eff}} \sim \Delta$ beträgt die Ladungsträgerdichte am Kontakt $n(0) = N_{\text{eff}} \exp(-\Delta/kT)$. Damit kann der Zusammenhang zwischen Schichtdicke L und Kelvinspannung

$$L = \sqrt{\frac{2kT \epsilon_{\text{org}} \epsilon_0}{e^2 N_{\text{eff}}}} \cdot \exp \left[\frac{\Delta + eU_K(L)}{2kT} \right] \cdot \arccos \left[\exp \left[-\frac{eU_K(L)}{2kT} \right] \right]. \quad (7.9)$$

abgeleitet werden. Ein Auflösen dieser Beziehung nach der Kelvinspannung $U_K(L)$ ist zwar nicht möglich, diese Gleichung gibt aber die Möglichkeit der Bestimmung von $U_K(L)$ aus der Umkehr-

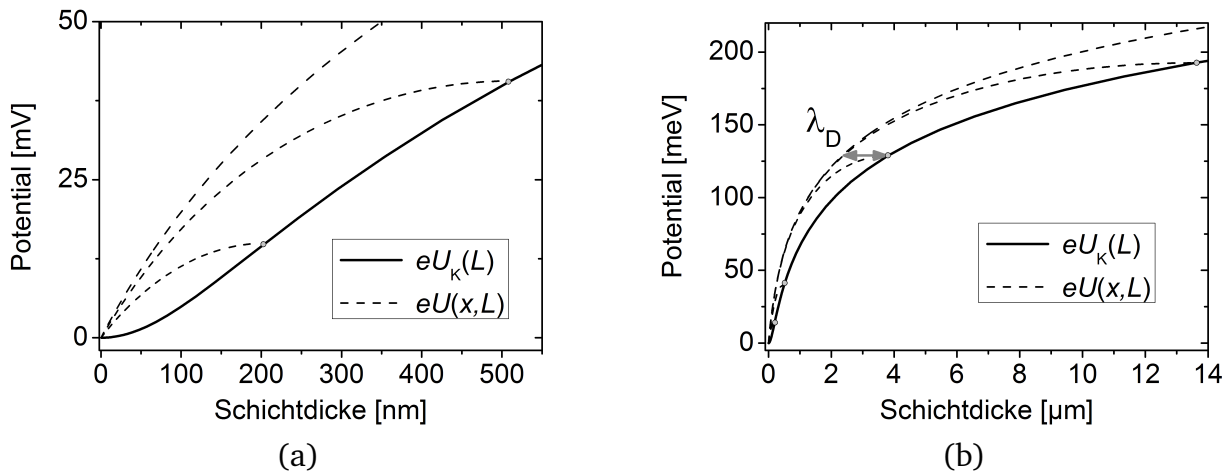


Abbildung 7.3: Oberflächen- (durchgezogen) und Volumenpotentiale (gestrichelt) in einem intrinsischen OHL mit einer Injektionsbarriere von 0,4 eV. In der vergrößerten Darstellung a) ist für kleine Schichtdicken eine quadratische Abhängigkeit des Oberflächenpotentials erkennbar. In b) ist zu sehen, dass das Potential einer sehr dicken Schicht an der Stelle x mit dem Oberflächenpotential der Schichtdicke $L = x + \lambda_D$ übereinstimmt, wobei λ_D die Debye-Länge ist. Die Volumenpotentiale $eU(x, L)$ sind für $L = 0,2 \mu\text{m}$, $0,5 \mu\text{m}$, $3,8 \mu\text{m}$, $13,7 \mu\text{m}$ und für $L = \infty$ aufgetragen. Die maximale Abweichung von Oberflächen- und Volumenpotential im selben Abstand von der Grenzschicht liegt unterhalb von kT/e .

funktion von $L(U_K)$. Durch Integration der Feldgleichung 7.8 und Verwendung der Beziehung $B = B(U_K(L))$ kann $U(x, L)$ an der Stelle x innerhalb einer Schicht der Dicke L zu

$$U(x, L) = \frac{2kT}{e} \log \left[\frac{\cos \left(B(U_K(L)) \cdot \frac{L-x}{L} \right)}{\cos \left(B(U_K(L)) \right)} \right]. \quad (7.10)$$

berechnet werden. Auch dies ist nur von der Kelvinspannung abhängig. Die Kenntnis des Oberflächenpotentials ersetzt also die Randbedingung für die Ladungsträgerdichte $n(0)$ am Kontakt. Es soll an dieser Stelle betont werden, dass Gl. 7.9 und Gl. 7.10 auf Basis der Kenntnis bzw. der Annahme der vorliegenden physikalischen Phänomene am Kontakt abgeleitet wurden, die im Allgemeinen aber unbekannt sind.

Die Entwicklung der Kelvinspannung mit zunehmender Schichtdicke ist in Abb. 7.3 zusammen mit den in verschiedenen dicken Schichten vorliegenden elektrischen Potentialen $eU(x, L)$ dargestellt. Dabei wurden eine Injektionsbarriere $\Delta = 0,4 \text{ eV}$, eine dielektrische Konstante $\epsilon_{org} = 3$ und die effektive Zustandsdichte $N_{eff} = 10^{27} \text{ m}^{-3}$ verwendet. Die unterschiedlichen Austrittsarbeiten in Substrat und Organik bewirken einen Ladungsübertrag. Die Diffusion von Elektronen in die organische Schicht wird durch das sich aufbauende Feld kompensiert, was zu einem mit dem Abstand zur Metalloberfläche steigenden Potential führt. Gut zu sehen ist in Abb. 7.3, dass $eU_K(L)$ nicht mit dem Potentialverlauf innerhalb einer dickeren Schicht $eU(x, L)$ übereinstimmt.

Das elektrische Potential ändert sich für Schichtdicken unterhalb einiger Nanometer kaum (Abb. 7.3 a). Gerade in diesem Bereich ist allerdings die Änderung des elektrischen Potentials einer dicken Schicht besonders groß. Daher besteht die Gefahr der Missinterpretation von mit der Kelvinsonde bestimmten Oberflächenpotentialen. Auf der einen Seite (i) könnte das nahezu konstante Oberflächenpotential für dünne Filme zur Schlussfolgerung führen, dass die Schicht elektrisch neutral ist, weil die Austrittsarbeiten von Elektrode und OHL identisch sind. Damit würde schon bei einigen 10 nm Schichtdicke die Messung abgebrochen werden und die Potentialänderung mit steigender Schichtdicke nicht beobachtet werden. Denn diese wird hier erst bei ca. 300 nm Dicke größer als die thermische Energie kT , welche als minimale experimentelle Unsicherheit bei der Kelvinsondenmessung gilt. Die falsche Schlussfolgerung wäre, dass die Austrittsarbeiten von Substrat und OHL identisch sind. Auf der anderen Seite (ii) könnte aus dem quadratischen Bereich der Messung auf eine konstante Ladungsträgerdichte im Halbleiter und damit auf eine Dotierung geschlossen werden (s. hierzu auch Kap. 7.3.2). Beide Interpretationen sind falsch, da in Wirklichkeit ein Ladungsübertrag vom Metall in die Organik stattfindet und die Ladungsträgerdichte in der Organik mit dem Abstand zum Metall stark abfällt.

Der Unterschied zwischen dem dickenabhängigen Oberflächenpotential und der Potentialverteilung innerhalb einer dicken Schicht kann wie folgt verstanden werden: Die Diffusion von Ladungsträgern aus dem Metall in den OHL wird durch das von der Raumladung aufgebaute Feld ausbalanciert. Unabhängig von der Schichtdicke zwingt die Kelvinsondenmessung das Feld an der Organikoberfläche auf null. Dies reduziert das rücktreibende Feld an der Oberfläche, sodass die Ladungsträger weiter in den Halbleiter hinein diffundieren können. Deshalb ist die Ladungsträgerdichte $n(x)$ in der Nähe der Oberfläche höher als an gleicher Position innerhalb einer dickeren Schicht. Der Einfluss der Oberflächenrandbedingung ist im Wesentlichen auf einen Abstand der Größe der Debye-Länge λ_D von der Oberfläche beschränkt. Die Debye-Länge $\lambda_D = \sqrt{\epsilon_{org}\epsilon_0 kT/(e^2 n(L))}$ hängt von der Ladungsträgerdichte an der Oberfläche der Schicht mit der Dicke L ab. Für Punkte $x < L - \lambda_D$ mit größerem Abstand von der Oberfläche stimmen so die Ladungsträgerdichten $n(x, L)$ und $n(x, \infty)$ einer Schicht der Dicke L und einer unendlich dicken Schicht überein. Aus der Dichte $n(x)$ kann über die Poisson-Gleichung das Potential bestimmt werden. Das Potential einer unendlich dicken Schicht auf einem Metalls substrat, abgeleitet von Neumann et al. [6], und das aus Gleichung 7.10 in der Näherung für große Kelvinspannungen $U_K(L) \gg kT/e$ folgende Oberflächenpotential $eU_K(L)$ stimmen am Ort $x = L - \lambda_D$ überein (Abb. 7.3 b). Die Abweichung zwischen dem Potential innerhalb einer unendlich dicken Schicht an der Stelle L und dem Oberflächenpotential einer Schicht der Dicke L beträgt maximal näherungsweise $\log(\pi^2/4)kT$. Sie liegt damit in der Größenordnung der thermischen Energie, die bei Raumtemperatur circa 25 meV beträgt. Somit entspricht der maximale theoretische Fehler bei der Interpretation der Oberflächenpotentiale als Volumenpotentiale gerade dem minimalen experimentellen Fehler.

Die Debye-Länge beträgt für die Ladungsträgerdichte, die aus der verwendeten Barrierenhöhe von 0,4 eV folgt, etwa 150 nm. Für kleinere Barrieren reduziert sich die anfängliche Debye-Länge deutlich und kann auch kleiner werden als die dünnste aufgetragene Schicht. Dann wird das gesamte Volumen der Schicht durch die Randbedingung an der Oberfläche beeinflusst und es stellt sich eine nahezu konstante Ladungsträgerdichte in der ganzen Schicht ein. Dies hat die unter ii) erwähnte L^2 -Abhängigkeit des Oberflächenpotentials für kleine Schichtdicken zur Folge.

7.3.2 Dotierte Halbleiter

In diesem Abschnitt wird diskutiert, wie die Ergebnisse einer KP-Messung an dotierten Schichten zu interpretieren sind. Dazu wird eine homogen dotierte Schicht betrachtet. Ist die Dotierkonzentration N_d so hoch, dass das Fermi-Niveau in der dotierten Schicht oberhalb dessen in der Elektrode liegt, so wird die Ladung im OHL durch die Dotierung bestimmt ($N_d \gg n(x)$). Für die konstante Raumladungsdichte N_d folgt aus der Poisson-Gleichung und der Bedingung $F(L) = 0$ die analytische Lösung

$$eU(x, L) = -\frac{e^2 N_d}{2\epsilon_{org}\epsilon_0} \cdot x \cdot (2L - x) \quad (7.11)$$

für das elektrische Potential in einer Schicht der Dicke L . Die Entwicklung des Oberflächenpotentials mit der Schichtdicke ergibt sich aus $U(x = L, L)$ zu

$$eU_K(L) = -\frac{e^2 N_d}{2\epsilon_{org}\epsilon_0} \cdot L^2. \quad (7.12)$$

Es fällt also mit der Dicke quadratisch ab. Die beiden Gleichungen 7.11 und 7.12 gelten allerdings nur innerhalb der Raumladungszone. Die beiden Verläufe von $U(x, L)$ und $U_K(L)$, die in Abb. 7.4 aufgetragen sind, stimmen offensichtlich nicht überein. $U(x, L)$ nimmt für große L und kleine x linear mit dem Abstand x ab, wogegen $U_K(L)$ quadratisch mit der Schichtdicke abfällt. Die maximale Abweichung zwischen $U_K(L)$ und $U(x, L)$ ergibt sich am Ort $x = L/2$ und beträgt dort $U_K(L)/2$. Innerhalb der Raumladungszone steigt $U_K(L)$ quadratisch mit der Schichtdicke, sodass auch die Abweichung quadratisch ansteigt. Sie kann durchaus einige hundert Elektronenvolt groß werden. Es ist also wichtig, das gemessene Kelvinpotential richtig zu interpretieren, um daraus den Verlauf des elektrischen Potentials extrahieren zu können.

Einen zusätzlichen Einfluss auf die Form des Kelvin-Potentials in Abhängigkeit der Schichtdicke bedingt die Randbedingung am Metall/OHL-Kontakt. Die Barriererniedrigung durch den Ladungsübertrag zwischen Elektrode und OHL hängt von dem Feld am Kontakt ab, das sich mit der Schichtdicke ändert. Somit ändert sich auch der Potentialabfall in der Elektrode mit

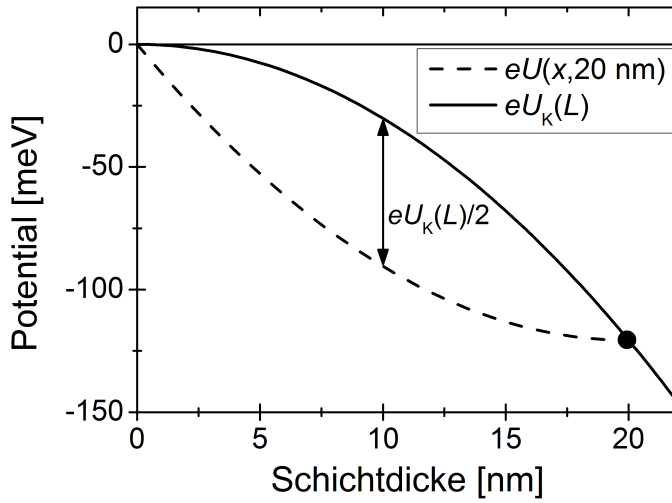


Abbildung 7.4: Darstellung des schicht-dickenabhängigen Kelvinpotentials $eU_K(L)$ (Gl.7.12) und des Potentials im Volumen $eU(x,L)$ (Gl. 7.11) einer 20 nm dicken Schicht. Hier ist für den OHL eine Dotierung von $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ und $\epsilon = 3$ gewählt und es wird eine völlige Verarmung innerhalb des OHLs angenommen. Die maximale Differenz tritt bei $x = 10 \text{ nm}$ auf und beträgt $U_K(20 \text{ nm})/2$.

der Schichtdicke. Der Ladungsübertrag am Kontakt wird im Rahmen des Konzepts der effektiven Injektionsbarriere Δ_{eff} wie ein Grenzflächendipol am Kontakt behandelt. Im Gegensatz zu der allgemeinen Vorstellung, dass sich ein Grenzflächendipol beim Schichtwachstum innerhalb weniger Nanometer ausbildet und sich danach mit steigender Schichtdicke nicht weiter verändert, ändert sich Δ_{eff} auch noch nach deutlich größeren Schichtdicken durch eine Änderung des Feldes am Kontakt.

Die Verringerung der effektiven Barrierenhöhe mit der Schichtdicke führt dazu, dass das über die Raumladungszone abfallende Built-in-Potential reduziert wird. Für starke Dotierungen kann sich dadurch sogar die Form des schichtdickenabhängigen Kelvin-Potentials deutlich verändern. Das Feld am Kontakt ist für $L > w_{RLZ}$ durch $F(0) = e/(\epsilon_{\text{org}}\epsilon_0)N_d L$ gegeben. Die daraus folgende Barriererniedrigung ist damit proportional zu $N_d \cdot L$. Dieser Term steigt für kleine Schichtdicken schneller mit L als das Built-In-Potential, das proportional zu L^2 ist. Somit kann der Potentialabfall in der Elektrode für kleine Schichtdicken zu einer zu L linearen Abhängigkeit des Potentials führen.

Um den Effekt des Potentialabfalls im Kontakt zu demonstrieren, sind in Abb. 7.5 das Potential und einzelne Anteile davon aufgetragen. Dies ist zum einen das dickenabhängige Kelvinpotential $eU_K(L)$ selbst, das für einen Metall/Organik-Kontakt mit einer Injektionsbarriere von $\Delta = 0,4 \text{ eV}$ und einer Dotierung des OHLs mit $N_d = 10^{25} \text{ m}^{-3}$, entsprechend 1 % der effektiven Zustandsdichte, bestimmt wurde. Zusätzlich sind die Anteile des Kelvinpotentials, die im Kontakt $\delta\Delta(L) = \Delta - \Delta_{\text{eff}}$ und im OHL-Volumen $eU_{K,\text{Vol}}(L)$ abfallen, eingezeichnet. Dabei gilt zwischen ihnen die Beziehung $eU_K(L) = \delta\Delta(L) + eU_{K,\text{Vol}}(L)$. Durch das steigende Feld nimmt der Potentialabfall im Kontakt mit der Dicke zu. Die effektive Injektionsbarriere wird bei einer Schichtdicke von 5 nm um fast 40 meV reduziert, was an dem Verlauf von $eU(x, L)$ im Kontakt ($x < 0$) zu sehen ist. Der Potentialabfall im Volumen des OHLs ist also kleiner als die gemessene Austrittsarbeitsänderung.

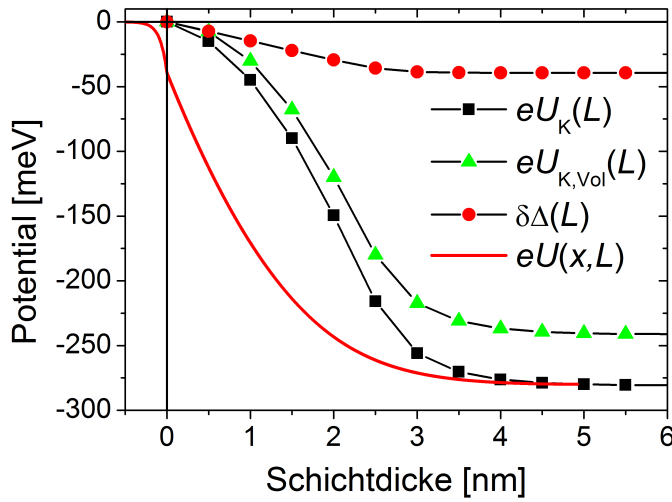


Abbildung 7.5: Darstellung des Kelvinpotentials $U_K(L)$ einer Konfiguration mit einer Injektionsbarriere von 0,4 eV und einer Dotierung in Höhe von einem Volumenprozent (10^{25} m^{-3}). Außerdem sind die Potentialabfälle jeweils anteilig im Kontakt ($\delta\Delta(L)$) und im OHL-Volumen ($eU_{K,Vol}(L)$) aufgetragen. Als durchgezogene Linie ist der Potentialverlauf in einer 5 nm dicken Schicht inklusive dem Verlauf in dem Substrat, wo bereits fast 40 meV abfallen, die der Barriererniedrigung durch Ladungsübertrag (die Schottky-Barriererniedrigung wurde nicht berücksichtigt).

7.3.3 Vergleich mit experimentellen Daten

Im Folgenden soll nun ein Beispiel für experimentelle KP-Messungen betrachtet und mit Hilfe der bisherigen Erkenntnisse ausgewertet werden. Dazu werden Daten von Hayashi et al. [94] für ein Material mit einer sehr schwachen Dotierung durch Verunreinigungen herangezogen.

Die Gruppe von Ishii war eine der ersten, die dickenabhängige Kelvinsondenmessungen an Buckminster-Fulleren (C_{60}) auf Kupfer bis zu einigen hundert Nanometern Schichtdicke durchgeführt hat. Die dickenabhängigen Werte für das Oberflächenpotential² wurden aus Abb. 5b) aus der Referenz [94] extrahiert und sind in Abb. 7.6 als Punkte dargestellt. Die Entwicklung der Austrittsarbeit mit der Schichtdicke im Bereich von 5 bis 500 nm wird von den Autoren durch Ausbildung einer Raumladungszone erklärt. Diese rührt ihrer Vermutung nach von Verunreinigungen her, die im C_{60} enthalten sind. Die Potentialänderung für Schichtdicken unterhalb von 5 nm wird der Bildung einer Dipolschicht an der Grenzfläche zugeschrieben. Sie ist hier nicht dargestellt und soll auch nicht weiter diskutiert werden, da sie durch die Simulation nicht darstellbar ist. Das durch die Raumladungszone überbrückte Kontaktpotential $\Delta\phi$ zwischen Substrat und Organik wird als Differenz der Austrittsarbeiten für $x = 5 \text{ nm}$ und $x = 500 \text{ nm}$ gesetzt. Hayashi et al. haben die Dotierkonzentration N_d unter der Annahme vollständig ionisierter Donatoren abgeschätzt. Dazu haben sie das effektive Kontaktpotential und die Weite der Raum-

² Die Austrittsarbeit, also die Energiedifferenz zwischen dem Vakuumniveau am Ort x und dem Fermi-Niveau ist in [94] mit $e\phi_{vac}^F$ bezeichnet.

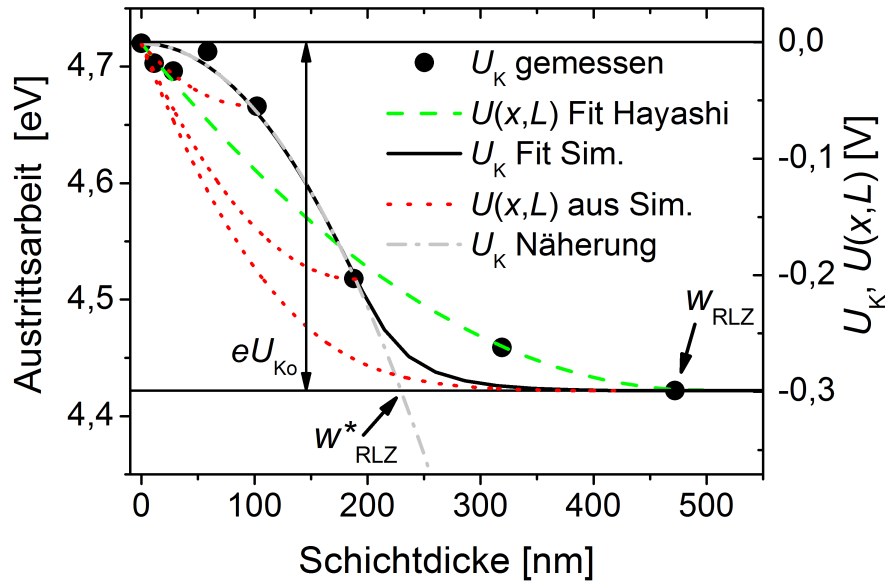


Abbildung 7.6: Die gemessenen Austrittsarbeiten von C_{60} auf Kupfer entnommen aus Abb. 5b) von Hayashi et al. [94] sind für verschiedene Schichtdicken als Punkte dargestellt und der von Hayashi et al. interpretierte Potentialverlauf im Volumen einer dicken Schicht grün gestrichelt (Fit Hayashi). An die experimentellen Daten wurde das dickenabhängige Kelvinpotential (U_K Fit Sim.), dargestellt als durchgezogene Linie, angepasst. Daraus resultierende Volumenpotentiale für drei Schichtdicken sind rot gestrichelt aufgetragen und das aus der Näherung vollständiger Verarmung resultierende Kelvinpotential ist grau gestrichpunktet eingezeichnet.

ladungszone als Abstand, in dem die Austrittsarbeit ihren Gleichgewichtswert erreicht hat, abgelesen. Mit einer dielektrischen Konstante von $\epsilon_{org} = 4,4$ folgt aus $N_d = 2\epsilon_{org}\epsilon_0\Delta\phi/(ew_{RLZ})^2$ eine Dotierkonzentration von $N_d = 5,6 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$.

Das in Kap. 7.2 vorgestellte Modell für $U_K(L)$ wurde, ebenfalls unter Annahme einer konstanten Dotierkonzentration, mit den Randbedingungen $F(L) = 0$ und der Gl. 7.6 an die experimentellen Messwerte von Ishii et al. gefittet. Es wurde hierfür dasselbe Kontaktpotential $\Delta\phi$ wie von Hayashi et al. verwendet und als Referenzpotential die Austrittsarbeit in der Organik nach der Ausbildung des Grenzflächendipols bei $x = 5 \text{ nm}$ angesetzt. Der Fit der Oberflächenpotentiale $eU_K(L)$ passt gut zu den gemessenen Werten bis zu einer Dicke von 200 nm . Für größere Schichtdicken ist der Verlauf der experimentell bestimmten Oberflächenpotentiale deutlich flacher als der simulierte. An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass der Einfluss des Potentialabfalls im Metall wegen der hier sehr niedrigen Dotierkonzentration vernachlässigbar klein ist. Die aus der Anpassung resultierende Dotierkonzentration beträgt $N_d^* = 2,8 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ und die Barrierenhöhe $\Delta = \Delta\phi + (E_{LUMO} - E_F) = 0,63 \text{ eV}$. Die Dotierkonzentration ergibt sich auch, wenn die genäherte Lösung aus Gl. 7.12 (gepunktete Linie in Abb. 7.6) für vollständige Verarmung im Bereich kleiner Schichtdicken angewendet wird. Die Weite der Raumladungszone $w_{RLZ}^* = 230 \text{ nm}$ ergibt sich dann aus dem Schnittpunkt von Gl. 7.12 mit dem Sättigungswert

der Austrittsarbeit für große Schichtdicken. Die Abweichung der extrahierten Dotierkonzentrationen kommt durch die verschiedenen Interpretationen der Oberflächenpotentiale zustande. Die Weite der Raumladungszone wird deutlich überschätzt, wenn der Verlauf der Oberflächenpotentiale als Verlauf des Potentials im Volumen interpretiert wird. In diesem konkreten Beispiel resultieren eine mehr als doppelt so große Raumladungszone und eine um einen Faktor fünf kleinere Dotierkonzentration.

7.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Interpretation von Kelvinsondenmessungen diskutiert. Grundsätzlich stimmen ein gemessenes Oberflächenpotential und das Potential im Volumen einer leitfähigen Schicht nicht überein. Ohne einschränkende Annahmen oder exaktes Wissen über die Physik des untersuchten Materials ist damit die Rekonstruktion des Potentials im Volumen einer dicken Schicht nicht möglich. Dies stimmt mit den Erkenntnissen von Arch und Fonash [95] überein, die Kelvinsondenmessungen und Rechnungen an amorphem Siliziumhydroxid α -Si:H durchgeführt haben. In der vorliegenden Arbeit wurde zusätzlich die Größe der Fehler abgeschätzt und nach Möglichkeiten einer verbesserten Interpretation gesucht: Bei intrinsischen Schichten ist die Abweichung des Oberflächenpotentials vom Volumenpotential auf die thermische Energie kT begrenzt. Der Fehler liegt damit zwar in der Größenordnung des minimalen experimentellen Fehlers, stellt aber eine zusätzliche systematische Fehlerkomponente dar. Bei dotierten Schichten beträgt die Differenz zwischen Oberflächen- und Volumenpotential bis zur Hälfte der größten gemessenen Kelvinspannung $U_K(L)$. Somit können, wie in Kap. 7.3.2 und 7.3.3 gezeigt, durch eine Fehlinterpretation deutliche Abweichungen z.B. in den bestimmten Raumladungszonen oder Dotierkonzentrationen auftreten. Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Dotierkonzentration besteht darin, den quadratischen Bereich von $U_K(L)$ für kleine L mit Gl. 7.12 auszuwerten.

Die hier für die Kelvinsondenmessung gezeigten Ergebnisse sind prinzipiell auch auf andere oberflächensensitive Methoden wie die Photoelektronenspektroskopie übertragbar und wurden von Ottinger et al. [96] veröffentlicht.

8 Zusammenfassung

Für die elektrischen Eigenschaften organischer Halbleiterbauteile sind die Ladungsträgerinjektion und der Ladungstransport entscheidende Prozesse. Ziel dieser Arbeit war es, die komplexen Wechselwirkungen dieser Prozesse durch Modellierungen im Rahmen eines selbstkonsistenten Drift-Diffusions-Modellansatzes zu untersuchen.

Den Ausgangspunkt stellte der Modellansatz von Neumann et al. [5, 6] (MF-Modell) zur Beschreibung von Metall/Isolator/Metall-Dioden (MIM-Dioden) dar, der in Kap. 2.3.2 vorgestellt wurde. Dabei werden für die Anschlussbedingungen an den Grenzflächen zwischen Elektroden und Isolator lediglich die Stetigkeit der dielektrischen Verschiebung und die des elektrochemischen Potentials vorausgesetzt. Darüber hinaus werden keine weiteren künstlichen oder einschränkenden Annahmen für die Beschreibung der Kontaktbildung benötigt. Aus der selbstkonsistenten Behandlung resultieren feldabhängige, effektive Injektionsbarrieren (Gl. 2.30). Diese ermöglichen einen stetigen Übergang zwischen injektionslimitierten bis hin zu raumladungslimitierten Stromdichten in vor- und rückwärtig gepolten Dioden. Die zur numerischen Lösung des Modells verwendeten Verfahren wurden in Kap. 3 vorgestellt.

Um dem Ziel der Modellierung der Injektion in dotierte Transportschichten gerecht zu werden, wurden neben der Einführung einer Ladungstransferdotierung (Kap. 2.3.2.2) schrittweise folgende Erweiterungen vorgenommen: Eine Fallunterscheidung für die Berücksichtigung von Einzelteilcheneffekten (Schottky-Effekt) in Kap. 4.3, die Verschiebungsstromdichte in Kap. 5 und die Tunnelinjektion in Kap. 6.

Zunächst wurde im Rahmen des MF-Modells das Verhalten von MIM-Dioden mit intrinsischem und dotiertem Isolator betrachtet. Damit konnten die Auswirkungen von Ladungstransferdotierungen untersucht werden (Kap. 4), die beispielsweise in Injektions- und Transportschichten zum Einsatz kommen. Die Diskussion berücksichtigte sowohl den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts als auch den des statischen Gleichgewichts. Außerdem wurden die Simulationsergebnisse mit analytischen Lösungen verglichen. Anhand der durchgeführten Simulationen konnte gezeigt werden, dass gerade bei dotierten Systemen die Barriererniedrigung und die daraus resultierende Nachlieferrate von Ladungsträgern eine entscheidende Rolle spielen (Kap. 4.2.2). Hierzu ist bei der Dotierkonzentration darauf zu achten, dass eine ausreichende Barriererniedrigung hervorgerufen wird. Sonst könnte es beim Anlegen einer äußeren Spannung zu einem Abzug der eingebrachten Ladungsträger und damit zu einer Verarmung des Isolators mangels nachgelieferter Ladungsträger kommen. Dieses Phänomen war für alle hier untersuchten Bauteile mehr oder weniger stark zu beobachten. Es wird aber bei Berücksichtigung der Schottky-Barriererniedrigung und der Tunnelinjektion abgeschwächt. Bei mehrschichtigen

pin-Dioden ist der Spannungsabfall im Wesentlichen auf den Isolatorbereich konzentriert, so dass die Nachlieferung schon bei kleinen, kontaktnahen Feldern gewährleistet sein muss. Dies hängt dann primär von der Dotierkonzentration und der Barrierenhöhe ab.

Eine wichtige Methode zur experimentellen Charakterisierung von OLEDs ist die Impedanzspektroskopie. Um sowohl frequenz- als auch spannungsabhängige Impedanzsimulationen durchführen zu können, wurde zusätzlich zur Drift- und Diffusionsstromdichte die Verschiebungsstromdichte eingeführt. Weiter wurden die linearisierte Drift-Diffusions-Gleichung und die Poisson-Gleichung fouriertransformiert. Außerdem wurden zeitabhängige, linearisierte Randbedingungen abgeleitet. Das Ergebnis ist eine linearisierte Approximation der frequenzabhängigen Impedanz. Es lassen sich damit übliche Cole-Cole-Plots bei verschiedenen dc-Spannungen simulieren, aber auch C - U -Messungen bei verschiedenen Testfrequenzen berechnen. Generell wurden die unter statischem Betrieb gefundenen Phänomene auch in der frequenzabhängigen Impedanz wiedergefunden. Es hat sich beispielsweise gezeigt, dass symmetrische MIM-Dioden mit Verarmungskontakten über einen weiten Spannungsbereich unterhalb des SCLC-Regimes sehr gut durch das Verhalten von zwei entgegengesetzt geschalteten Schottky-Dioden abgebildet werden können. Dies gilt sowohl für die statischen Eigenschaften als auch für die frequenzabhängige Kapazität im niederfrequenten Limit und spiegelt den großen Einfluss der Kontakteigenschaften bei kleinen Spannungen wider. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Extraktion von Dotierkonzentrationen und Built-in-Spannungen aus C - U -Messungen mit dem Schottky-Modell kritisch zu betrachten ist. So kann sogar für $U_{bi} = 0$ ein endlicher Achsenabschnitt in der $1/C^2(U)$ -Auftragung auftreten. Dieser endliche Wert resultiert aus der Kontaktspannung zwischen injizierender Elektrode und dotiertem organischen Halbleiter, spiegelt also nicht das vorherrschende Built-in-Potential wider. Weiter konnten Übergänge zu durch Raumladung reduzierten Kapazitäten, wie sie aus der Literatur bekannt sind, abgebildet werden.

Bis dato wurde lediglich die Barriererniedrigung durch den Spannungsabfall in den Elektroden und nicht der Schottky-Effekt betrachtet. Die Einsatzspannungen des raumladungslimitierten Stroms sind bei undotierten Systemen im MF-Modell sehr hoch. Daher wurde der MF-Ansatz in Kap. 4.3 bezüglich des Schottky-Effektes durch eine Korrektur der Randbedingungen nach Genenko et al. [42] zum MMF-Modell erweitert. Die Korrektur ist je nach Verhältnis zwischen elektrischem Feld und Ladungsträgerdichte an den Kontakten notwendig. Unter Verwendung des MMF-Modells werden die Betriebsspannungen wesentlich reduziert und die j - U -Kennlinien in ein realistisches Spannungsfenster verschoben. Als Konsequenz wird z.B. der Übergang in den raumladungslimitierten Transport zu für OLEDs typische ≈ 10 V verschoben. Es konnte gezeigt werden, dass für Verarmungskontakte der Schottky-Effekt im gesamten Spannungsbereich unterhalb des SCLC-Regimes von großer Bedeutung ist (Publikation von Melzer et al. [59]). Dagegen existiert bei Anreicherungskontakten je nach Barrierenhöhe nur ein schmales Spannungsfenster für dessen Wirksamkeit.

Bei den in Kap. 4 untersuchten hoch dotierten Verarmungskontakten sind sehr schmale Barrieren aufgetreten. In diesen Fällen sind Tunneleffekte bei der Injektion relevant. Daher wurde der MMF-Ansatz in Kap. 6 um die Tunnelinjektion als zusätzliche Injektionskomponente erweitert. Es konnte demonstriert werden, dass insbesondere bei hohen Barrieren und hohen Feldern an den Kontakten substanzielle Injektionsströme über direktes Durchtunneln der Barriere auftreten. Dabei wurde der Tunneleffekt über den Miller-Abrahams Ansatz modelliert. Es wird also der für organische Halbleiter spezifische Hoppingtransport abgebildet und nicht das Tunneln durch eine über die Transportniveaus definierte Potentialbarriere, wie es bei Halbleitern mit delokalisierten Elektronensystemen der Fall ist. Zu beachten ist, dass die Vorteile der selbstkonsistenten Modellierung auch nach der Integration des Tunnel- und des Schottky-Effekts erhalten bleiben. Die kontinuierliche Beschreibung des Bauteilverhaltens über den gesamten Spannungsbereich unter Berücksichtigung der Kontakte und möglicher Raumladungseffekte ist weiterhin uneingeschränkt möglich. Mit dem um die Tunnelinjektion erweiterten MMF-Modell wurde eine Parameteranpassung an j - U -Kennlinien von ITO/ α -NPD/Ag-Dioden für verschiedene Schichtdicken durchgeführt. Die daraus resultierenden Parameter liegen alle in dem aus der Literatur zu erwartenden Bereich.

In Kap. 7 wurde letztlich das MF-Modell auf Kelvinsondenmessungen angewendet. Diese oberflächensensitive Methode wird zur Bestimmung der Austrittsarbeit von organischen Halbleitern eingesetzt. Es wurde sowohl für intrinsische als auch für dotierte organische Halbleiter gezeigt, dass das gemessene Oberflächenpotential und das Potential im Volumen einer dicken, leitfähigen Schicht generell nicht übereinstimmen. Die direkte Interpretation eines gemessenen Oberflächenpotentials als Volumenpotential in einer dicken Schicht ist also nicht zulässig. Obwohl dies im Nachhinein offensichtlich erscheint, wird die Interpretation gängigerweise angewandt. Für intrinsische Schichten ist dabei die maximale Differenz zwischen Oberflächen- und Volumenpotential auf die thermische Energie beschränkt und damit meist vernachlässigbar klein. Sie ist für dotierte Schichten aber durchaus relevant und beträgt maximal die Hälfte der gemessenen Kelvinspannung $U_K(L)$. Durch eine Fehlinterpretation können deshalb deutliche Abweichungen z.B. in den resultierenden Weiten von Raumladungszonen oder Dotierkonzentrationen auftreten. Eine verbesserte Methode zur Bestimmung einer Dotierkonzentration besteht darin, bei der Auswertung die analytische Lösung für die Entwicklung der Kelvinspannung mit der Schichtdicke an die gemessenen Werte anzupassen. Dies wurde mithilfe des entwickelten Simulationstools für Kelvinsondenmessungen für einen Satz experimenteller Daten in Kap. 7.3.3 demonstriert. Besonders für hoch dotierte Schichten konnte weiter gezeigt werden, dass der mit der Schichtdicke wachsende Potentialabfall im Substrat fälschlicherweise dem organischen Halbleiter zugerechnet wird. Die hier für die Kelvinsondenmessung gezeigten Ergebnisse sind prinzipiell auch auf andere oberflächensensitive Methoden, wie die Photoelektronenspektroskopie, übertragbar und wurden veröffentlicht [96].

Im Rahmen dieser Arbeit sind zwei Simulationstools entwickelt worden. Das eine dient zur Modellierung von frequenzabhängigen j - U - und C - U -Charakteristika im Rahmen des MF bzw. MMF-Modells und ist in FORTRAN implementiert. Das andere Modul ist in COMSOL Multiphysics implementiert und beinhaltet alle erarbeiteten Aspekte zur Modellierung der statischen Ladungsträgerinjektion in organische Dioden. Es berücksichtigt die thermische Ladungsträgerinjektion, je nach Zustand des organischen Halbleiters die Schottky-Barrierenerniedrigung und die Injektion durch Tunnelprozesse. Damit wurde ein Modell entwickelt, welches das elektrische Verhalten von MIM-Dioden umfassend beschreibt und den Zugriff auf Zustandsgrößen, wie z. B. die Feld- und Ladungsträgerdichteverteilung, ermöglicht, die experimentell nicht zugänglich sind.

AUSBLICK

Mit den Simulationstools stehen nun Werkzeuge für die Untersuchung der Injektionseigenschaften von MIM-Dioden zur Verfügung. Als nächsten Schritt sollten spezifische Eigenschaften von organischen Halbleitern wie die feld- und ladungsträgerdichteabhängige Beweglichkeit bzw. die Zustandsdichteverteilung (DOS) in die Modellierung Eingang finden. Weiter muss für die Beschreibung von OLEDs das Modell so erweitert werden, dass bipolarer Transport, Ladungsträgerrekombination und für Mehrschichtbauteile auch Heteroübergänge abgebildet werden. Für die ersten beiden Punkte könnte beispielsweise auf die Arbeiten von Yampolskii et al. [41] zurückgegriffen werden. Auch eine Übertragung auf andere Bauteile wie OFETs und organische Solarzellen wäre interessant. Denn auch dort spielen die Kontakteigenschaften eine wichtige Rolle. Nach einer Evaluierung des Modellansatzes durch Vergleich mit experimentellen Ergebnissen könnte das Modell zur weiteren Entwicklung und Optimierung von organischen Bauteilen eingesetzt werden.

Der entwickelte Ansatz für die Tunnelinjektion ist prinzipiell auch auf den Ladungsträgertransport in Ladungsgenerationsschichten (CGL) anwendbar. Dieser wird nach bisherigen Erkenntnissen zumindest für eine Ladungsträgersorte durch Tunnelprozesse getragen [97–99]. Damit wäre dann sogar die Modellierung von gestapelten Bauelementen möglich.

9 Anhang

9.1 Normierungen in Fortran-Rechnungen

Bei den in Fortran implementierten Rechnungen wurden zur Verringerung von Rundungsfehlern durch zu große Unterschiede in den Variablen (Ladungsträgerdichte $> 10^{20} \text{ m}^{-3}$ und elektrisches Feld 10^7 V/m) folgende Normierungsparameter eingeführt:

$$\begin{aligned}l_0 &= 1 \text{ \AA} \\E_0 &= \frac{kT}{e} \\F_0 &= \frac{kT}{e \cdot l_0} \\N_0 &= \frac{\epsilon_{org} \epsilon_0 \cdot kT}{e^2 \cdot l_0^2} \\j_0 &= \frac{\epsilon_{org} \epsilon_0 \cdot \mu_i \cdot (kT)^2}{e^2 \cdot l_0^3}.\end{aligned}$$

Es werden die Längen auf l_0 , die Energien auf E_0 , die Felder auf F_0 , die Ladungsträgerdichten auf N_0 und die Stromdichten auf j_0 normiert.

9.2 Der Anreicherungskontakt

Das elektrische Potential und die Ladungsverteilung im OHL kann für einen Anreicherungskontakt im thermodynamischen Gleichgewicht analytisch bestimmt werden. Ausgehend von der Drift-Diffusions-Stromdichte

$$j_{DD} = e\mu n(x)F(x) + \mu kT n'(x) = 0, \quad (9.1)$$

die im thermodynamischen Gleichgewicht verschwindet und dem Gauss'schen Gesetz kann für das Potential des Anreicherungskontakts Φ_A die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \Phi_A(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} N_{\text{eff}} e^{-\frac{e\Phi_A(x)}{kT}} \quad (9.2)$$

abgeleitet werden [24]. Dabei wird der Zusammenhang $n(x) = N_{\text{eff}} e^{-\frac{e\Phi_A(x)}{kT}}$ zwischen Elektrodendichte und dem Potential ausgenutzt. Für die Lösung von Gl. 9.2 werden zwei Randbedingungen benötigt. Am Kontakt gilt $e\Phi_A(x=0) = \Phi_m - E_A$ und wenn die Potentialänderung gerade der Differenz der Austrittsarbeiten von Elektrode und OHL $\Phi_m - \Phi_{\text{org}}$ entspricht muss das Feld verschwinden, also $\frac{d\Phi_A(x)}{dx} = 0$ erfüllt sein. Damit ergibt sich der Potentialverlauf $\Phi_A(x)$ eines Anreicherungskontaktes zu

$$\Phi_A(x) = \frac{2kT}{e} \log \left\{ e^{\frac{\Phi_{\text{org}} - E_A}{2kT}} \sin \left(\frac{e^{\frac{-\Phi_{\text{org}} + E_A}{2kT}} x}{\lambda_A} + \csc^{-1} \left(e^{\frac{\Phi_{\text{org}} - \Phi_m}{2kT}} \right) \right) \right\}. \quad (9.3)$$

Dabei ist $\lambda_A = \sqrt{\frac{2\epsilon_{\text{org}}\epsilon_0 kT}{e^2 N_{\text{eff}}}}$ eine analog zur Debye-Länge λ_D definierte Länge. Für $\epsilon_{\text{org}} = 3$ und $N_{\text{eff}} = 10^{27} \text{ m}^{-3}$ beträgt λ_A bei Raumtemperatur $9,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$. Die Distanz, auf der die Potentialänderung stattfindet, kann über die Beziehung $e\Phi_A(x = W_\Phi) = \Phi_m - \Phi_{\text{org}}$ zu

$$W_\Phi = \lambda_A e^{\frac{\Phi_{\text{org}} - E_A}{2kT}} \left(\frac{\pi}{2} - \csc^{-1} \left(e^{\frac{\Phi_{\text{org}} - \Phi_m}{2kT}} \right) \right) \quad (9.4)$$

bestimmt werden. Aus dem Potentialverlauf folgt die Ladungsträgerdichteverteilung $n_A(x) = N_{\text{eff}} e^{-\frac{e\Phi_A(x)}{kT}}$. Weiter kann die Distanz W_n vom Kontakt bestimmt werden, bei der die Ladungsträgerdichte auf $1/e$ des Wertes am Kontakt abgefallen ist ($n_A(W_n) = n_A(0)/e$). Diese beträgt

$$W_n = \lambda_A e^{\frac{\Phi_{\text{org}} - E_A}{2kT}} \left(-\csc^{-1} \left(e^{\frac{\Phi_{\text{org}} - \Phi_m}{2kT}} \right) \csc^{-1} \left(e^{-\frac{kT - \Phi_{\text{org}} + \Phi_m}{2kT}} \right) \right) \quad (9.5)$$

Interessant ist hier ein Vergleich von W_n mit der Debye-Länge $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{org}}\epsilon_0 kT}{e^2 n_0}}$, die für intrinsische Bereiche gilt. Dabei ist n_0 die intrinsische Gleichgewichtsladungsträgerdichte. Setzt man anstelle dessen die Ladungsträgerdichte am Kontakt $n_0 = n(x=0) = N_{\text{eff}} e^{-\frac{\Delta}{kT}}$ mit der Definition der Injektionsbarrierenhöhe von $\Delta = \Phi_m - E_A$ ein, so erhält man für große Differenzen in den Austrittsarbeiten die Relation $W_n \approx 0,92 \lambda_D$. Somit gibt die Debye-Länge λ_D auch den Abfall der Ladungsträgerdichte eines Anreicherungskontaktes näherungsweise wieder.

Symbole & Abkürzungen

Verwendete Symbole:

Δ	Injektionsbarrierenhöhe
Δ_{eff}	Effektive Injektionsbarrierenhöhe
ΔE	Energieunterschied zwischen Zuständen
$\Delta\Phi$	Kontaktpotential
ΔU	Kontaktspannung
δ	Parameter für Akzeptanz der Lösung
δn	Überschussladungsträgerdichte
δ_{Schottky}	Barriererniedrigung durch Schottky-Effekt
ϵ	Relative Permittivität
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
γ	Inverser Lokalisationsradius
λ_D	Debye-Länge
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
ν	Übergangsrate
ν_0	Anklopftrate
Φ	Elektrisches Potential
Φ_A	Elektrisches Potential im Anreicherungskontakt
$\Phi_{m,org}$	Austrittsarbeit der Elektrode bzw. des organischen Halbleiters
$\Phi_{\text{Sonde,Probe}}$	Austrittsarbeit der Sonde bzw. der Probe
$\Phi_{\text{Bildladung}}$	Bildladungspotential
Φ_{Gesamt}	Gesamtpotential (Schottky-Effekt)
ω	Winkelfrequenz
π	Kreiszahl (3,14159)
ρ	Ladungsdichte
ρ_i	Radialer Abstand im Bereich i
ρ_m	Massendichte
σ	Leitfähigkeit
σ_{DOS}	Breite der Zustandsdichte
τ_{Transit}	Transitzeit
τ_{rel}	Relaxationszeit

Θ	Phasenverschiebung
A	Fläche
A_m	Atommasse
A^*	Effektive Richardson-Konstante
C	Kapazität
C_{geo}	Geometrische Kapazität
d	Dicke der Kapazität
D	Diffusionskonstante
e	Elementarladung
E	Energie
E_0	Normierungsfaktor der Energie
$E_{0, \text{ein}}$	Energie einer einlaufenden Welle
E_A	Austrittsarbeit
E_F	Fermi-Energie
E_g	Energielücke
E_{LUMO}	Energetische Lage des LUMO-Niveaus
E_{Trans}	Transportenergie
E_{vac}	Vakuumniveau
$f(E)$	Besetzungswahrscheinlichkeit
f	Frequenz
F	Elektrisches Feld
F_0	Normierungsfaktor des elektrischen Feldes
h	Schrittweite
\hbar	Reduzierte Planck-Konstante
i	Imaginäre Einheit
I_P	Ionisationspotential
j	Stromdichte
j_0	Normierungsfaktor der Stromdichte
j_{DD}	Drift-Diffusions-Stromdichte
j_{Diff}	Diffusions-Stromdichte
j_{Drift}	Drift-Stromdichte
j_{Ges}	Gesamtstromdichte
j_{Ohm}	Ohm'sche Stromdichte
$j_{Schottky}$	Stromdichte einer Schottky-Diode
j_{SCLC}	Raumladungsbegrenzte Stromdichte
j_{Tun}	Tunnelstromdichte
k	Boltzmann-Konstante
kT	Thermische Energie

L	Schichtdicke
L_{eff}	Effektive Schichtdicke
l_0	Normierungsfaktor der Länge
l_{TF}	Thomas-Fermi-Länge
m_e	Effektive Elektronenmasse
n	Elektronendichte
n_0	Mittlere Elektronendichte
n_i	Intrinsische Ladungsträgerdichte
N	Zahl der Netzkpunkte
N_0	Normierungsfaktor der Ladungsträgerdichte
N_A	Avogadrozahl
$N_{d,a}$	Dotierkonzentration für Donatoren bzw. Akzeptoren
N_{eff}	Effektive Zustandsdichte für Elektronen
p_i	Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustands i
p	Lochdichte
P_{eff}	Effektive Zustandsdichte für Löcher
Q	Ladung
r_c	Coulomb'scher Einfangradius
$r_{i,j}$	Abstand zwischen Zustand i und Zustand j
r_s	Mittlerer Ladungsträgerabstand am Kontakt
R	Widerstand
$d\tilde{R}_{i \rightarrow j}$	differentielle Übergangsrate zwischen Zustand i und j
$d\tilde{R}_{i,j}$	differentielle Nettoübergangsrate zwischen Zustand i und j
$dR_{i,j}$	differentielle Nettoübergangsrate pro Fläche zwischen x_i und x_j
$R(x_i, x_j)$	Nettoübergangsrate zwischen x_i und x_j
R_0	Lokalisationsradius
t	Zeit
T	Transitwahrscheinlichkeit
U	Spannung
U_{bi}	Built-in-Spannung
U_{ext}	Externe Spannung
U_{for}	Spannung über Schottky-Diode in Vorwärtsrichtung
U_K	Kelvinspannung
U_{Ko}	Kontaktspannung
U_{re}	Spannung über Schottky-Diode in Rückwärtsrichtung
V	Volumen
w_{RLZ}	Weite der Raumladungszone
x	Ortskoordinate

x_0	Position linker Grenzfläche ($x=0$)
x_L	Position rechter Grenzfläche ($x=L$)
x_m	Lage vom Maximum des Bildladungspotentials
Y	Admittanz
Z	Impedanz
Z_V	Zahl freier Valenzelektronen
X^\pm	Größe bezogen auf die rechte bzw. linke Elektrode oder Grenzfläche
X_∞	Größe bezogen auf Gleichgewichtszustand in der Elektrode
X_{ac}	Frequenzabhängiger Anteil einer Größe
X_{dc}	Statischer Anteil einer Größe
X_n	Größe bezogen auf Elektronen
X_m	Größe bezogen auf Elektrode
X_{org}	Größe bezogen auf organischen Halbleiter
X_p	Größe bezogen auf Löcher

Verwendete Abkürzungen:

α -NPD	Organischer Halbleiter (N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidin)
CGL	engl.: <i>charge generation layer</i> , Ladungsgenerationsschicht
DGL	Differentialgleichung
DOS	engl.: <i>density of states</i> , Zustandsdichte
FEM	Finite-Elemente-Methode
FN	Fowler-Nordheim
HOMO	engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>
ITO	engl.: <i>indium tin oxide</i> , Indium-Zinn-Oxid
KP	engl.: <i>Kelvin Probe</i>
LUMO	engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MF	engl.: <i>Mean-Field</i>
MF	engl.: <i>Modified-Mean-Field</i>
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OHL	Organischer Halbleiter
OLED	engl.: <i>organic light emitting diode</i>
OPV	Organische Photovoltaik
PES	Photoelektronenspektroskopie
RB	Randbedingung
RS	Richardson-Schottky
SCLC	engl.: <i>space charge limited current</i> , Raumladungsbegrenzter Strom



Literaturverzeichnis

- [1] TANG, C. W. und VANSLYKE, S. A.: Organic electroluminescent diodes. In: *Applied Physics Letters* 51 (1987), Nr. 12, S. 913–915
- [2] BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L. und HOLMES, A. B.: Light-emitting diodes based on conjugated polymers. In: *Nature* 347 (1990), S. 539–541
- [3] BRAUN, D. und HEEGER, A. J.: Visible light emission from semiconducting polymer diodes. In: *Applied Physics Letters* 58 (1991), S. 1982–1984
- [4] OE-A: *OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics*. VDMA, 2011
- [5] NEUMANN, F.; GENENKO, Y. A.; MELZER, C. und SEGGERN, H. von: Self-consistent theory of unipolar charge-carrier injection in metal/insulator/metal systems. In: *Journal of Applied Physics* 100 (2006), Nr. 8, S. 084511
- [6] NEUMANN, F.; GENENKO, Y. A.; MELZER, C.; YAMPOLSKII, S. V. und SEGGERN, H. von: Self-consistent analytical solution of a problem of charge-carrier injection at a conductor/insulator interface. In: *Physical Review B* 75 (2007), Nr. 20, S. 205322
- [7] BASSLER, H.: Charge-Transport In Random Organic Photoconductors. In: *Advanced Materials* 5 (1993), Nr. 9, S. 662–665
- [8] BASSLER, H.: Charge Transport In Disordered Organic Photoconductors - A Monte-carlo Simulation Study. In: *Physica Status Solidi B* 175 (1993), Nr. 1, S. 15–56
- [9] SCHWOERER, M. und WOLF, H. C.: *Organische Molekulare Festkörper: Einführung in die Physik von pi-Systemen*. Wiley-VCH, 2005
- [10] MILLER, A. und ABRAHAMS, E.: Impurity Conduction At Low Concentrations. In: *Physical Review* 120 (1960), Nr. 3, S. 745–755
- [11] PRELIPCEANU, M.; PRELIPCEANU, O. S.; TUDOSE, O. G. und SCHRADER, S.: Thermally Stimulated Luminescence and Current in new heterocyclic materials for Organic field transistors and organic light emitting diodes. In: *Abstract Book of ICPAM07, Iasi, Romania* (2004), S. 9
- [12] MONROE, D.: Hopping in Exponential Band Tails. In: *Physical Review Letters* 54 (1985), S. 146–149

-
- [13] BARANOVSKII, S. D.; FABER, T.; HENSEL, F. und THOMAS, P.: The applicability of the transport-energy concept to various disordered materials. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (1997), Nr. 13, S. 2699
- [14] SCHMECHEL, R.: Gaussian disorder model for high carrier densities: Theoretical aspects and application to experiments. In: *Physical Review B* 66 (2002), S. 235206
- [15] SCHMECHEL, R.: Hopping transport in doped organic semiconductors: A theoretical approach and its application to p-doped zinc-phthalocyanine. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), S. 4653
- [16] ASHCROFT, N. W. und MERMIN, N. D.: *Solid State Physics*. Cengage Learning Emea, 1976
- [17] NEUMANN, F.; GENENKO, Y. A. und SEGGERN, H. von: The Einstein relation in systems with trap-controlled transport. In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006), Nr. 1, S. 013704
- [18] SUN, Y. und FORREST, S. R.: High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), Nr. 26, S. 263503
- [19] WANG, H.; KLUBEK, K. P. und TANG, C. W.: Current efficiency in organic light-emitting diodes with a hole-injection layer. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), Nr. 9, S. 093306
- [20] BRÜTTING, W.: *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2005
- [21] HEIL, H.: *Injektion, Transport und Elektrolumineszenz in organischen Halbleiterbauelementen*, TU Darmstadt, Diss., 2004
- [22] BROWN, T. M.; FRIEND, R. H.; MILLARD, I. S.; LACEY, D. J.; BUTLER, T.; BURROUGHES, J. H. und CACIALLI, F.: Electronic line-up in light-emitting diodes with alkali-halide/metal cathodes. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), Nr. 10, S. 6159–6172
- [23] SZE, S. M. und NG, K.: *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience, 2006
- [24] KAO, K. C. und HWANG, W.: *Electrical transport in solids: with particular reference to organic semiconductors*. Pergamon Press, University of California, 1981
- [25] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 3: Elektrodynamik*. Springer, Berlin; Auflage: 6., 2011
- [26] ARKHIPOV, V. I.; SEGGERN, H. von und EMELIANOVA, E. V.: Charge injection versus space-charge-limited current in organic light-emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), Nr. 24, S. 5074–5076

-
- [27] NEUMANN, F.; GENENKO, Y. A.; SCHMECHEL, R. und SEGGERN, H. von: Role of diffusion on SCLC transport in double injection devices. In: *Synthetic Metals* 150 (2005), Nr. 3, S. 291–296
- [28] HOSSEINI, A. R.; WONG, M. H.; SHEN, Y. und MALLIARAS, G. G.: Charge injection in doped organic semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), S. 023705
- [29] WALKER, A. B.; KAMBILI, A. und MARTIN, S. J.: Electrical transport modelling in organic electroluminescent devices. In: *Journal of Physics- Condensed Matter* 14 (2002), S. 9825
- [30] DAVIDS, P. S.; CAMPBELL, I. H. und SMITH, D. L.: Device model for single carrier organic diodes. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 6319
- [31] MALLIARAS, G. G. und SCOTT, J. C.: The roles of injection and mobility in organic light emitting diodes. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 10, S. 5399–5403
- [32] MARTIN, S. J.; WALKER, A. B.; CAMPBELL, A. J. und BRADLEY, D. D. C.: Electrical transport characteristics of single-layer organic devices from theory and experiment. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), S. 063709
- [33] ARKHIPOV, V. I.; WOLF, U. und BÄSSLER, H.: Current injection from a metal to a disordered hopping system. II. Comparison between analytic theory and simulation. In: *Physical Review B* 59 (1999), Nr. 11, S. 7514–7520
- [34] GARTSTEIN, YU. N. und CONWELL, E. M.: Field-dependent thermal injection into a disordered molecular insulator. In: *Chemical Physics Letters* 255 (1998), Nr. 1–3, S. 93–98
- [35] WOLF, U.; ARKHIPOV, V. I. und BÄSSLER, H.: Current injection from a metal to a disordered hopping system. I. Monte Carlo simulation. In: *Physical Review B* 59 (1999), Nr. 11, S. 7507–7513
- [36] PASVEER, W. F.; COTTAAR, J.; TANASE, C.; COELHOORN, R.; BOBBERT, P. A.; BLOM, P. W. M.; LEEUW, D. M. und MICHELS, M. A. J.: Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers. In: *Physical Review Letters* 94 (2005), S. 206601
- [37] HOLST, J. J. M. d.; UIJTTEWAAL, M. A.; BALASUBRAMANIAN, R.; COELHOORN, R.; BOBBERT, P. A.; WIJS, G. A. und GROOT, R. A.: Modeling and analysis of the three-dimensional current density in sandwich-type single-carrier devices of disordered organic semiconductors. In: *Physical Review B* 79 (2009), Nr. 8, S. 085203
- [38] SHEN, J. und YANG, J.: Physical mechanisms in double-carrier trap-charge limited transport processes in organic electroluminescent devices: A numerical study. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), S. 7706

-
- [39] CROWELL, C. R. und SZE, S. M.: Current transport in metal-semiconductor barriers. In: *Solid-State Electronics* 9 (1966), Nr. 11–12, S. 1035–1048
- [40] GENENKO, Y. A.; YAMPOLSKII, S. V.; MELZER, C. und SEGGERN, H. von: Self-Consistent Phenomenological Theory of Charge Injection at the Conductor/Insulator Interface. In: *Taylor and Francis* 12 (2009), S. 49–60
- [41] YAMPOLSKII, S. V.; GENENKO, Y. A.; MELZER, C.; STEGMAIER, K. und SEGGERN, H. von: Bipolar charge-carrier injection in semiconductor/insulator/conductor heterostructures: Self-consistent consideration. In: *Journal of Applied Physics* 104 (2008), Nr. 7, S. 073719
- [42] GENENKO, Y. A.; YAMPOLSKII, S. V.; MELZER, C.; STEGMAIER, K. und SEGGERN, H. von: Charge carrier injection into insulating media: Single-particle versus mean-field approach. In: *Physical Review B* 81 (2010), Nr. 12, S. 125310
- [43] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenburg Verlag, 1999
- [44] HEUSER, H.: *Gewöhnliche Differentialgleichungen*. Teubner Verlag, 2004
- [45] MUNZ, C. D. und WESTERMANN, T.: *Numerische Behandlung gewöhnlicher und partieller Differenzialgleichungen*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2006
- [46] PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T. und FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes in Fortran 77*. Cambridge University Press, 2001
- [47] RUNGE, C.: Über die numerische Auflösung von Differentialgleichungen. In: *Mathematische Annalen* 46 (1895), S. 167–178
- [48] KUTTA, W.: Beitrag zur näherungsweisen Integration totaler Differentialgleichungen. In: *Zeitschrift für Mathematik und Physik* 46 (1901), S. 435–453
- [49] CASH, J. R.: A Class of Implicit Runge-Kutta Methods for the Numerical Integration of Stiff Ordinary Differential Equations. In: *Journal of the Association for Computing Machinery* 22 (1975), S. 504–511
- [50] CLOUGH, R. W.: Original formulation of the finite element method. In: *Finite Elements in Analysis and Design* 7 (1990), Nr. 2, S. 89–101
- [51] COMSOL: *COMSOL Multiphysics 3.5 Modeling Guide*. COMSOL, 2008
- [52] FAIRES, J. D. und BURDEN, R. L.: *Numerische Methoden*. Spektrum Akademischer Verlag, 1994
- [53] BOLLHÖFER, M. und MEHRMANN, V.: *Numerische Mathematik*. Vieweg Verlag, 2004

-
- [54] DAHMEN, W. und REUSKEN, A.: *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2006
- [55] PFEIFFER, M.; LEO, K. und KARL, N.: Fermi level determination in organic thin films by the Kelvin probe method. In: *Journal of Applied Physics* 80 (1996), Nr. 12, S. 6880–6883
- [56] ZHOU, X.; PFEIFFER, M.; BLOCHWITZ, J.; WERNER, A.; NOLLAU, A.; FRITZ, T. und LEO, K.: Very-low-operating-voltage organic light-emitting diodes using a p-doped amorphous hole injection layer. In: *Applied Physics Letters* 78 (2001), Nr. 4, S. 410–412
- [57] WALZER, K.; MAENNIG, B.; PFEIFFER, M. und LEO, K.: Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers. In: *Chemical Reviews* 107 (2007), Nr. 4, S. 1233–1271
- [58] HUNG, L. S.; ZHANG, R. Q.; HE, P. und MASON, G.: Contact formation of LiF/Al cathodes in Alq-based organic light-emitting diodes. In: *Journal of Physics D- Applied Physics* 35 (2002), Nr. 2, S. 103–107
- [59] MELZER, C.; GENENKO, Y. A.; YAMPOLSKII, S. V.; STEGMAIER, K.; OTTINGER, O. M. und SEGGERN, H. von: Charge-carrier injection and transport in organic light-emitting diodes: Single-particle versus mean-field approach. In: *Journal of Photonics for Energy* 1 (2011), S. 011014
- [60] BARSOUKOV, E. und MACDONALD, J. R.: *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley and Sons, 2005
- [61] BRÜTTING, W.; BERLEB, S. und MÜCKL, A. G.: Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. In: *Organic Electronics* 2 (2001), S. 1–36
- [62] NGUYEN, N. D.; SCHMEITS, M. und LOEBL, H. P.: Determination of charge-carrier transport in organic devices by admittance spectroscopy: Application to hole mobility in alpha-NPD. In: *Physical Review B* 75 (2007), Nr. 7, S. 075307
- [63] FORERO, S.; NGUYEN, P. H.; BRÜTTING, W. und SCHWOERER, M.: Charge carrier transport in poly(p-phenylenevinylene)light-emitting devices. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999), S. 1769–1776
- [64] PINGREE, L.; SCOTT, B.; RUSSELL, M. T.; MARKS, T. J. und HERSAM, M. C.: Negative capacitance in organic light-emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), S. 073509
- [65] SHAO, J. und WRIGHT, G. T.: Characteristics Of The Space-Charge-Limited Dielectric Diode At Very High Frequencies. In: *Solid-State Electronics* 3 (1961), Nr. 3-4, S. 291–303
- [66] NGUYEN, N. D. und SCHMEITS, M.: Numerical simulation of impedance and admittance of OLEDs. In: *Physica Status Solidi A* 203 (2006), Nr. 8, S. 1901–1914

-
- [67] SCHMEITS, M. und NGUYEN, N. D.: Small-signal characteristics of organic semiconductors with continuous energy distribution of traps. In: *Physica Status Solidi A* 202 (2005), S. 2764
- [68] PITARCH, A.; GARCIA-BELMONTE, G.; BISQUERT, J. und BOLINK, H. J.: Impedance of space-charge-limited currents in organic light-emitting diodes with double injection and strong recombination. In: *Journal of Applied Physics* 100 (2006), S. 084502
- [69] SANTOS, L.F.; BIANCHI, R.F. und FARIA, R.M.: Electrical properties of polymeric light-emitting diodes. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 338-340 (2004), Nr. 1, S. 590–594
- [70] SCHMIDT, M.; PICKENHAIN, R. und GRUNDMANN, M.: Exact solutions for the capacitance of space charge regions at semiconductor interfaces. In: *Solid-State Electronics* 51 (2007), Nr. 6, S. 1002–1004
- [71] PAASCH, G. und SCHEINERT, S.: Simulation and modeling of C-V curves of OLEDs with trap states for the holes. In: *Synthetic Metals* 122 (2001), S. 145–147
- [72] MARTENS, H. C. F.; BROM, H. B. und BLOM, P. W. M.: Frequency-dependent electrical response of holes in poly(p-phenylene vinylene). In: *Physical Review B* 60 (1999), Nr. 12, S. R8489–R8492
- [73] NOLTING, W.: *Grundkurs theoretische Physik. Bd.5/1 : Quantenmechanik*. Springer, Berlin; Auflage: 6., 2001
- [74] MESSIAH, A.: *Quantenmechanik*. de Gruyter, 1976
- [75] FATHOLLAHI, M.-R.; BOROUMAND, F.; RAISSI, F. und SHARI, M.-J.: Quantitative characterization of carrier injection across metal-organic interfaces using Bardeen theory. In: *Organic Electronics* 13 (2012), S. 905–913
- [76] ARKHIPOV, V. I.; EMELIANOVAA, E. V. und BÄSSLER, H.: Temperature-independent quantum yield of carrier photogeneration in weakly disordered conjugated polymers. In: *Chemical Physics Letters* 296 (1998), Nr. 5–6, S. 452–458
- [77] EMELIANOVA, E.V.; AUWERAER, M. van d.; ADRIAENSSENS, G. J. und STESMANS, A.: Carrier mobility in two-dimensional disordered hopping systems. In: *Organic Electronics* 9 (2008), Nr. 1, S. 129–135
- [78] OLIVIER, Y.; LEMAU, V.; BREDAS, J. L. und J., Cornil: Charge Hopping in Organic Semiconductors: Influence of Molecular Parameters on Macroscopic Mobilities in Model One-Dimensional Stacks. In: *Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006), S. 6356–6364

-
- [79] ARKHIPOV, V. I.; EMELIANOVA, E. V.; HEREMANS, P. und ADRIAENSSSENS, G. J.: EQUILIBRIUM HOPPING CONDUCTIVITY IN DISORDERED MATERIALS. In: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 4 (2002), Nr. 3, S. 425–436
- [80] WATKINS, P. K.; WALKER, A. B. und VERSCHOOR, G. L. B.: Dynamical Monte Carlo Modelling of Organic Solar Cells: The Dependence of Internal Quantum Efficiency on Morphology. In: *Nano Letters* 5 (2005), Nr. 9, S. 1814
- [81] SCHEIDLER, M.; LEMMER, U.; KERSTING, R.; KARG, S.; RIESS, W.; CLEVE, B.; KURZ, H.; BÄSSLER, H.; GÖBEL, E. O. und THOMAS, P.: Monte Carlo study of picosecond exciton relaxation and dissociation in poly(phenylenevinylene). In: *Physical Review B* 54 (1996), S. 5536–5544
- [82] HILL, I. G. und KAHN, A.: Organic semiconductor heterointerfaces containing bathocuproine. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), Nr. 8, S. 4515–4519
- [83] BERGMANN, L.; SCHAEFER, C. und KASSING, R.: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6: Festkörper*. 2. Auflage, Walter de Gruyter, 2005
- [84] PARK, Y.; CHOONG, V.; GAO, Y.; HSIEH, B. R. und TANG, C. W.: Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. In: *Applied Physics Letters* 68 (1996), Nr. 19, S. 2699–2701
- [85] SCHLAF, R.; MURATA, H. und KAFABI, Z. H.: Work function measurements on indium tin oxide films. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 120 (2001), Nr. 1-3, S. 149–154
- [86] SCHMEITS, M.: Electron and hole mobility determination in organic layers by analysis of admittance spectroscopy. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), Nr. 8, S. 084508
- [87] SCHRODER, D. K.: Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications. In: *Measurement Science and Technology* 12 (2001), S. R16–R31
- [88] CHERAN, L. E.; JOHNSTONE, S.; SADEGHI, S. und THOMPSON, M.: Work-function measurement by high-resolution scanning Kelvin nanoprobe. In: *Measurement Science and Technology* 18 (2007), Nr. 3, S. 567–578
- [89] ISHII, H.; HAYASHI, N.; ITO, E.; WASHIZU, Y.; KIMURA, Y.; NIWANO, M.; OUCHI, Y. und SEKI, K.: Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of Fermi level alignment. In: *Physica Status Solidi A* 201 (2004), Nr. 6, S. 1075–1094
- [90] HÜFNER, S.: *Photoelectron Spectroscopy*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1996
- [91] CAHEN, D. und KAHN, A.: Electron energetics at surfaces and interfaces: Concepts and experiments. In: *Advanced Materials* 15 (2003), Nr. 4, S. 271–277

-
- [92] ISHII, H.; OJI, H.; ITO, E.; HAYASHI, N.; YOSHIMURA, D. und SEKI, K.: Energy level alignment and band bending at model interfaces of organic electroluminescent devices. In: *Journal of Luminescence* 87 (2000), Nr. 9, S. 61–65
- [93] ISHII, H.; SUGIYAMA, K.; ITO, E. und SEKI, K.: Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces. In: *Advanced Materials* 11 (1999), Nr. 12, S. 605–625
- [94] HAYASHI, N.; ISHII, H.; OUCHI, Y. und SEKI, K.: Examination of band bending at buckminsterfullerene (C-60)/metal interfaces by the Kelvin probe method. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 7, S. 3784–3793
- [95] ARCH, S. J. J. K. and Fonash F. J. K. and Fonash: Computer-Simulation Of Actual And Kelvin-Probe-Measured Potential Profiles - Application To Amorphous Films. In: *Journal of Applied Physics* 68 (1990), Nr. 2, S. 591–600
- [96] OTTINGER, O. M.; MELZER, C. und SEGGERN, H. von: Pitfalls in Kelvin probe measurements. In: *Journal of Applied Physics* 106 (2009), Nr. 2, S. 023704
- [97] KROGER, M.; HAMWI, S.; MEYER, J.; RIEDL, T.; KOWALSKY, W. und KAHN, A.: P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide. In: *Organic Electronics* 10 (2009), Nr. 5, S. 932–938
- [98] HAMWI, S.; MEYER, J.; KROGER, M.; WINKLER, T.; WITTE, M.; RIEDL, T.; KAHN, A. und KOWALSKY, W.: The Role of Transition Metal Oxides in Charge-Generation Layers for Stacked Organic Light-Emitting Diodes. In: *Advanced Functional Materials* 20 (2010), Nr. 11, S. 1762–1766
- [99] MEYER, J.; KROGER, M.; HAMWI, S.; GNAM, F.; RIEDL, T.; KOWALSKY, W. und KAHN, A.: Charge generation layers comprising transition metal-oxide/organic interfaces: Electronic structure and charge generation mechanism. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), Nr. 19, S. 193302

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Auch wenn ich nicht alle namentlich erwähnen kann, will ich doch einigen besonders danken:

Professor Dr. Heinz von Seggern danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen und die Möglichkeit, dieses interessante Promotionsthema im Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften zu bearbeiten. Durch seine ständige Diskussionsbereitschaft und seinen wissenschaftlichen Enthusiasmus hat er maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Professor Dr. Wolfram Jaegermann möchte ich mich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Dr. Christian Melzer danke ich für die intensive Betreuung und Begleitung während meiner Promotion. In unzähligen Diskussionen hat er mir immer wieder neue Impulse gegeben und ich konnte viel von ihm lernen. Danke auch für das Korrekturlesen der Arbeit und die Verbesserungsvorschläge.

Bei allen E-mat'lern bedanke ich mich für das tolle Arbeitsklima und den freundschaftlichen Umgang miteinander. Insbesondere danke ich meinen Mitdoktoranden Eva Feldmeier, Arne Fleißner, Oliver Karg, Tobias Könyves-Toth, Paul Mundt, Oili Pekola, Jörg Schütrumpf und Katja Stegmaier für eine produktive und unterhaltsame Zusammenarbeit. Ein besonderer Dank geht an meine Bürokollegen für die zahlreichen fachlichen Diskussionen. Danke an Lorenz Kehrner für die Verwaltung des bürointernen Schokoladenvorrats und an Dan Walker für den britischen Humor. Ich danke Andrea Gassmann für die sehr gute Zusammenarbeit im OPAL-Projekt und dafür, dass ich ihr bei Experimenten über die Schulter schauen durfte. Danke an Niels Benson für zahllose, nicht nur fachliche Diskussionen im Büro, im Petris und beim Sport. Danke an alle fußballspielenden MaWis, insbesondere Eduard Feldmeier, dass ich auch körperlich fit geblieben bin. Christopher Siol und Martin Schidleja möchte ich für zahlreiche fachliche Diskussionen und das ein oder andere Bier danken. Danke an unsere Sekretärin Gabriele Kühnemundt und ihre Vorgängerin Frau Dietrich für die Hilfestellungen bei bürokratischen und organisatorischen Dingen. Bei meinem HiWi Elmar Kersting möchte ich mich für die Unterstützung bei den Parametervariationen bedanken.

Es war immer wieder beeindruckend, die Antworten und Ausführungen von Yuri Genenko zu hören, die mir an vielen Stellen weiter geholfen haben. Auch Sergey Yampolskii und Aleksey Golovchan danke ich für Diskussionen und Hilfe bei der Implementierung und der Programmierung. Eric Mankel danke ich für die anregenden Diskussionen über Photoemissions- bzw. Kelvinsondenmessungen. Gerolf Ziegenhain danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit.

In den Projekten OPAL 2008 und TOPAS 2012 war die Zusammenarbeit und der Austausch mit Carola Diez, Thomas Dobbertin, Christian Kristukat, Thilo Reusch und Thomas Wehlus von OSRAM OS sehr fruchtbar. Vielen Dank dafür. Natürlich möchte ich mich auch beim BMBF für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Projekte bedanken. Der Austausch bei den Projekttreffen hat mir einen Blick auf die vielfältigen Punkte auf dem Weg zur kommerziellen Anwendung von OLEDs ermöglicht.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken: Meinen Eltern verdanke ich es, dass ich überhaupt bis hierher gekommen bin. Danke für die Unterstützung in jeglicher Art während meines Studiums und in der Promotionszeit. Meiner Frau Annette danke ich dafür, dass sie immer für mich da ist, ihre Geduld und Motivation. Eine zusätzliche Motivation habe ich zum Schluss besonders durch meine Tochter Clara bekommen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Oliver Michael Ottinger
Geburtsdatum	09.02.1981
Geburtsort	Pinneberg

Schule

08/1991 - 05/2000	Gymnasium an der Stadtmauer, Bad Kreuznach Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
-------------------	--

Studium

10/2000 – 05/2006	Studium der Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
05/2005 – 05/2006	Diplomarbeit: „Untersuchung zur Diagnose und Modifikation von kataraktösen Linsen mittels fs-Laserstrahlung“ bei Prof. Dr. Theodor Doll, Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM), Mainz

Promotion

10/2006 – 10/2012	„Modellierung der Ladungsträgerinjektion und des Raumladungsaufbaus in organischen Dioden“ bei Prof. Dr.-Ing. Heinz von Seggern, Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt
-------------------	--



Veröffentlichungen

Ottinger, O. M.; Melzer, C. und Seggern, H. von: Pitfalls in Kelvin Probe measurements. In: Journal of Applied Physics 106 (2009), Nr. 2, S. 23704

Melzer, C.; Genenko, Y. A.; Yampolskii, S. V.; Stegmaier, K.; Ottinger, O. M. und Seggern, H. von: Charge-carrier injection and transport in organic light-emitting diodes: Single-particle versus mean-field approach. In: Journal of Photonics for Energy, Vol.1 (2011) 011014

VORTRÄGE:

Ottinger, O. M.; Melzer, C. und Seggern, H. von: Simulation of Kelvin probe measurements of organic films on metals. Vortrag: OR2a-3, ICEL 7 (2007), Dresden.

Ottinger, O. M.; Melzer, C. und Seggern, H. von: Self-consistent modeling of charge transfer doped metal / insulator / metal systems. Vortrag: 7231-49; SPIE Photonics West (2009), San José, USA.

POSTER:

Ottinger, O. M.; Melzer, C. und Seggern, H. von: Charge transfer doping of organic diodes: A theoretical study. Poster: SYSA 5.25, DPG Frühjahrstagung 2008, Berlin.



Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 20. November 2012

Oliver M. Ottinger